FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm*, *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 138

Inhaltsverzeichnis.

Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. II. Die Bestimmung der freien Säure in Metall-Orthophosphatlösungen. Mit 1 Textabbildung 81

Dewald, W., H. Schmidt und **K.-H. Neeb,** Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. V. Prüfung von technischem $Na_5P_3O_{10}$ durch Bestimmung des Lösevermögens für Calciumoleat. Mit 8 Textabbildungen 91

Salgó, É., Eine neue Farbreaktion des Adrenalins 101

Blasius, E., und **U. Wachtel,** Versuch des Nachweises eines polaren Jod-pyridinkomplexes mittels Ionenaustauscher 106

Körner, K. F., Der „Titrierfehler" 111

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main.

Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors.

II. Die Bestimmung der freien Säure in Metall-Orthophosphatlösungen.

Von
J. Fischer und G. Kraft.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 3. Dezember 1952.)

Unter der freien Säure von Orthophosphaten werden die nicht durch Metall ersetzten H^+-Ionen der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure verstanden. Ihre Bestimmung ist von Interesse nicht nur bei der Untersuchung von primären Phosphaten, sondern allgemein bei der Untersuchung der Lösungen von Orthophosphaten in Säure.

Die direkte alkalimetrische Bestimmung der freien Säure stößt immer dann auf Schwierigkeiten, wenn bei der Neutralisation auf den Äquivalenzpunkt der freien Säure (p_H 4,5) Metallphosphate ausfallen. Dies ist nur bei der Untersuchung von Alkali-, Tl^I- und Erdalkaliphosphaten nicht der Fall, doch stören die Erdalkali-Ionen bei der Titration der zweiten Stufe, worauf im Teil III dieser Studien noch zurückzukommen sein wird.

Die Störungen bei der Fällung der Metallphosphate ergeben sich daraus, daß die Niederschläge, die sich bei der Neutralisation des ersten Wasserstoff-Ions bilden, keine primären Metallphosphate sind, sondern teils sekundäre, teils tertiäre und teils basische Salze darstellen, deren Zusammensetzung sich zudem in vielen Fällen mit fortschreitender Titration ändert. Dies bedeutet, daß gemäß den schematischen Gleichungen:

$$H_2PO_4^- + Me^{++} \rightarrow MeHPO_4 + H^+$$

oder

$$2\,H_2PO_4^- + 3\,Me^{++} \rightarrow Me_3(PO_4)_2 + 4\,H^+$$

oder

$$H_2PO_4^- + 2\,Me^{++} + H_2O \rightarrow Me_2(OH)PO_4 + 3\,H^+$$

Wasserstoff-Ionen gebildet werden, die als freie Säure mittitriert werden und zu Überwerten führen. Da der Ablauf dieser Reaktionen durch mehrere Faktoren (Art der Ionen, Konzentrationsverhältnisse) beeinflußt wird, scheidet eine rechnerische Erfassung und Berücksichtigung der bei den Fällungen gebildeten Säuremengen aus. Eine Ausschaltung der Störung ist nur durch Entfernung der störenden Ionen und ihren Ersatz durch Alkali-Ionen möglich. Praktisch kommen hierfür folgende Verfahren in Frage:

A) Fällung,
B) Komplexbildung,
C) Ionenaustausch.

Die hier sich bietenden zahlreichen Möglichkeiten werden dadurch beträchtlich eingeschränkt, daß bei ihrer Anwendung keine Änderung des Wasserstoff-Ionengehaltes (nicht des p_H-Wertes) eintreten darf. Zu einer brauchbaren Lösung sind wir infolgedessen mit Hilfe des Ionenaustauschs nicht gekommen. Die Komplexbildung dagegen führt in einigen der Fälle zu einem Ergebnis, in denen die sonst recht allgemein anwendbaren Fällungsreaktionen keine Entfernung der Metall-Ionen ermöglichen.

A) Beseitigung der störenden Metall-Ionen durch Fällung.

Von einem Fällungsreagens ist hier als erstes zu fordern, daß das fällende Anion eine starke Säure ist. Ist das Anion schwächer als die erste Stufe der Phosphorsäure, so setzt es sich mit deren Wasserstoff-Ionen ins Gleichgewicht, was eine Verflachung des Potentialverlaufs oder bei einer Überdosierung ein völliges Ausbleiben des ersten Sprunges bei der Titration bewirkt. Dies macht eine genaue Dosierung des Fällungsreagenses erforderlich, die Möglichkeit hierzu ist aber nur in Ausnahmefällen gegeben.

Von den wenigen danach noch verbleibenden Anionen, die mit einer größeren Anzahl von Metall-Ionen genügend schwer lösliche Niederschläge bilden, haben wir nur zwei als brauchbar befunden: das Hexacyanoferrat(II)- und das Hexacyanokobaltat(III)-Ion*. In Form ihrer Kaliumsalze den sauren Metallphosphatlösungen zugesetzt, ergeben diese Säuren Niederschläge, die sich gut absetzen und die weitere Titration nicht stören, so daß sie nicht zuvor abfiltriert zu werden brauchen.

Die Fällungsreagenzien werden zweckmäßigerweise in wäßriger, neutraler Lösung zugesetzt. Was hierbei unter „neutral" zu verstehen ist, bedarf einer näheren Diskussion. Man könnte versucht sein, die Lösungen auf den p_H-Wert des ersten Äquivalenzpunktes der Phosphorsäure einzustellen, und zahlreiche Vorschriften der Literatur schreiben dies in entsprechenden und ähnlichen Fällen auch tatsächlich vor. Um eine wäßrige Kaliumhexacyano-Ferrat(II)- oder -Kobaltat(III)-lösung auf den p_H-Wert des primären Phosphats (4,5) einzustellen, ist unter den Analysenbedingungen 0,1 ml 0,1 n Säure erforderlich. Diese zunächst geringfügig erscheinende Menge bewirkt unter den an anderer Stelle[1] angegebenen, für die Titration optimalen Bedingungen bereits einen

* Vgl. Evans, B. S., und D. G. Higgs: Analyst **70**, 158 (1945): „The cobalticyanide ion as a precipitant for metal ions." — Auf das Kaliumhexacyanokobaltat(III) sind wir durch eine Vorschrift der Pyrene Comp., London, für die Titration der freien Säure unter Verwendung eines Farbindicators hingewiesen worden.

systematischen Fehler von 1%, der deutlich über die mit ± 0,3% zu beziffernde Reproduzierbarkeit des Verfahrens hinausgeht und deshalb unbedingt zu vermeiden ist.

Unter Neutralität ist demnach hier zu verstehen, daß das Fällungsreagens äquivalente Mengen Anionen und Kationen enthält, d. h. daß es keine freie Säure oder keine freie Base enthält. In den vorliegenden Fällen ist dies gleichbedeutend mit einem p_H-Wert der Lösung von 7, doch muß dies — worauf in einem späteren Teil dieser Studien noch zurückzukommen sein wird — keineswegs immer der Fall sein.

1. Fällung mit Kaliumhexacyanoferrat(II).

a) Anwendungsbereich. Kaliumhexacyanoferrat(II) ist für die Entfernung von Zn-, Fe^{II}-, Fe^{III}-, Mn-, Ni-, Co-, Cd- und Cu-Ionen geeignet; Aluminium- und Erdalkali-Ionen dagegen bilden mit dem Reagens unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen keine schwer löslichen Niederschläge. Die Fällungen aller erstgenannten Ionen sind schon bei einem p_H-Wert von 2 quantitativ, die Niederschläge stören — wie bereits erwähnt — bei der weiteren Titration mit elektrischer Indication nicht.

b) Arbeitsweise. Zur Fällung wird eine neutrale, zweckmäßigerweise etwa 10%ige Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) verwendet. Der hier zu stellenden Neutralitätsforderung genügen die käuflichen (p. a.)-Produkte ohne weiteres. Müssen unreinere Materialien verwendet werden, so verfährt man, falls eine Neutralisation erforderlich ist, gemäß den beim Kaliumhexacyanokobaltat(III) gegebenen Vorschriften.

Bei der Dosierung des Kaliumhexacyanoferrats(II) müssen recht enge Grenzen eingehalten werden. Für 1 m Val Metall-Ion stellen 1,5 ml obiger Lösung das Optimum dar. Dieser Wert, der 0,35 mMol Kaliumhexacyanoferrat(II) für 1 mVal Metall-Ion entspricht, wurde empirisch ermittelt. Bei einer Unterdosierung verringert sich der durch das Metall-Ion verursachte Fehler (Überwert) nur in dem Umfang, in dem sich der Metallgehalt vermindert. Eine Überdosierung hat die bereits erwähnte Verflachung der Potentialkurve und damit eine schlechte Auswertbarkeit zur Folge. Der oben angegebene kleine Reagensüberschuß bleibt jedoch ohne merkliche Auswirkung. Von den Ursachen der Verflachung wird weiter unten noch einmal die Rede sein.

c) Genauigkeit. Solange die richtige Dosierung des Fällungsmittels eingehalten wird, haben die Ergebnisse einen mittleren Fehler von ± 0,6%. (Der mittlere Fehler bei der Titration metallfreier Phosphorsäure beträgt ± 0,3%.) Tab. 1 (S. 84) gibt einen Auszug aus einem umfangreicheren Versuchsmaterial, das der Berechnung des mittleren Fehlers zugrunde lag.

Die bei Überdosierung des Fällungsreagenses auftretende Verflachung der Potentialkurve zeigt Tab. 2. Wie an anderer Stelle[1] ausgeführt, muß

Tabelle 1. *Die Genauigkeit der Titration der freien Säure von Metallphosphatlösungen nach dem Kaliumhexacyanoferrat(II)-Verfahren.*

Menge etwa 0,1 m H_3PO_4	Metallgehalt d. H_3PO_4	ml 0,1 n Lauge
10 ml	Keiner	9,70
10 ml	1 mVal Fe^{II}	9,70; 9,62
10 ml	1 mVal Fe^{II} + 1 mVal Zn	9,70
10 ml	3 mVal Zn	9,74; 9,62; 9,71
		Mittlerer Fehler: ± 0,6%

die Differenz zweier aufeinanderfolgender Potentialschritte bei der hier verwendeten Versuchsanordnung mindestens 2 mV betragen. Diese Forderung ist bei 3facher Überdosierung nur noch bedingt, darüber hinaus nicht mehr erfüllt.

Tabelle 2. *Einfluß eines Kaliumhexacyanoferrat(II)-Überschusses auf den Gang der Potentialkurve.* Titriert wurden 10 ml etwa 0,1 m H_3PO_4 + 1 mVal Zn.

$K_4[Fe(CN)_6]$-Zusatz	Potentialsprünge (mVolt) im Äquivalenzbereich					ml 0,1 n Lauge	Differenz in %
Keiner; Vergleichsversuch ohne Zn-Zusatz	14	22	33	23	13	9,70	
Optimale Menge	12	19	25	15	11	9,70	± 0,0
2faches davon	12	15	15	11	8	9,64	— 0,6
3faches davon	9	12	15	14	11	9,73	+ 0,3
7faches davon	8	11	11	10	8	9,67	— 0,3
14faches davon	8	8	8	7	6	9,54	— 1,6

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß die Bestimmung der freien Säure metallhaltiger Phosphorsäure unter Zuhilfenahme von Kaliumhexacyanoferrat(II) einwandfrei durchgeführt werden kann, sofern es möglich ist, eine Dosierung des Fällungsreagenses innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen einzuhalten.

2. Fällung mit Kaliumhexacyanokobaltat(III).

a) Anwendungsbereich. Kaliumhexacyanokobaltat(III) hat sich für die Entfernung von Zn-, Fe^{II}-, Mn-, Ni-, Co-, Cd- und Cu-Ionen als geeignet erwiesen. Die sofort auftretenden Fällungen der komplexen Co^{III}-Cyanide sind bereits bei p_H 2 quantitativ, feinkristallin und schwerlöslich. Sie setzen sich relativ leicht ab und beeinträchtigen die Titration in keiner Weise. Mit Fe^{III}-Ionen bildet das Reagens erst nach ca. 2 Std eine wahrnehmbare unvollständige Fällung, während mit Al-Ionen keinerlei Umsetzung festzustellen ist. Ebenso werden die — hier übrigens nicht störenden — Erdalkali-Ionen nicht ausgefällt.

b) Einstellung des p_H-Wertes und Dosierung des Kaliumhexacyanokobaltats(III). Die frisch bereitete wäßrige Lösung des Kaliumhexacyanokobaltats(III) ist im Sinne dieser Ausführung neutral. Sie ist jedoch

nicht völlig beständig, so daß es öfter nötig sein wird, eine vorhandene Vorratslösung mit Säure zu neutralisieren.

Bei der direkten Neutralisation der alkalischen Vorratslösung treten Störungen bei der Potentialeinstellung auf. Sie werden dadurch vermieden, daß man zunächst Säure im Überschuß zugibt und diesen mit Lauge genau zurücktitriert.

Nach Ermittlung der für die Neutralisation erforderlichen Säuremenge an einer Probemenge kann die Gesamtmenge der Vorratslösung direkt mit der berechneten Menge Säure neutralisiert werden. Ein beim weiteren Stehen immer wieder erforderlich werdender Säurezusatz beeinflußt die Brauchbarkeit der Lösung nicht.

Das Kaliumhexacyanokobaltat(III) muß nicht genau dosiert werden. Im Gegensatz zum Kaliumhexacyanoferrat(II) ist ein Überschuß unschädlich. Bei dem Vergleich der beiden Verfahren wird noch einmal darauf eingegangen werden. 5 ml 10%iger Reagenslösung sind zur Fällung der normalerweise vorhandenen Metall-Ionen ausreichend.

c) Herstellung des Reagenses. Das Kaliumhexacyanokobaltat(III) ist noch nicht im Handel erhältlich. Unser Herstellungsverfahren, das einfacher ist als die in der Literatur angegebenen[2], und das sich gut bewährt hat, sei deshalb kurz beschrieben:

Zur Darstellung werden warm gesättigte Lösungen berechneter Mengen $CoCl_2$ oder $Co(NO_3)_2$ und KCN zusammengegossen. Die schematische Reaktionsgleichung

$$CoCl_2 + 6\,KCN + H_2O \rightarrow K_3[Co(CN)_6] + \tfrac{1}{2}\,H_2 + 2\,KCl + KOH$$

läßt den Einfluß des Luftsauerstoffs unberücksichtigt. Das KCN, das in geringem Überschuß angewendet wird, muß natriumfrei sein, anderenfalls entstehen ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

Beim Mischen der Ausgangssubstanzen entsteht zunächst das violette, leicht lösliche $K_4[Co(CN)_6]$, das sich unter Wärmeabgabe und Wasserstoffentwicklung zum gelben $K_3[Co(CN)_6]$ umsetzt. Die Beendigung dieser Reaktion ist an der rein gelben Farbe der Lösung und am Aufhören der anfangs stürmischen Gasentwicklung festzustellen. Das Reaktionsgefäß wird dann unter fließendem Wasser gekühlt, worauf nach einiger Zeit die Abscheidung der blaß-gelben Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Kristalle einsetzt. Danach kann auf eine weitere Kühlung verzichtet werden. Nach 24stündigem Stehen werden die Kristalle abgesaugt. Durch Lösen in wenig warmem Wasser und Zusatz von Äthanol bis zu einer Konzentration von etwa 60% wird das Salz umkristallisiert, wobei es in feinkristalliner, fast weißer Form ausfällt.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Alkoholzusatz noch ein beträchtlicher Teil des Salzes — etwa ein Drittel der anfänglich auskristallisierten Menge — ausfällen. Die so gewonnene Kristallfraktion reagiert deutlich alkalisch, so daß sie zweckmäßigerweise nicht mit der ersten, durch direkte Kristallisation gewonnenen, vereinigt wird. Sie wird entweder noch einmal wie oben umkristallisiert oder als wäßrige Lösung bei einem weiteren Ansatz als Lösungsflüssigkeit für das Cyankalium verwendet. Einer direkten Verwendung der Mutterlauge für spätere Ansätze steht ihr hoher Salzgehalt (KCl bzw. KNO_3 und KOH) entgegen.

d) Eigenschaften des Reagenses. In wäßriger Lösung reagiert das nach obigen Angaben hergestellte Kaliumhexacyanokobaltat(III), ebenso wie die nach Literaturangaben gewonnenen Produkte, schwach alkalisch und ist blaßgelb gefärbt. Durch 2maliges Umkristallisieren der ersten

Kristallfraktion gelingt es, ein Produkt zu isolieren, das eine neutral reagierende wäßrige Lösung ergibt, doch bietet ein solches Salz nur geringe Vorteile.

Im trockenen kristallinen Zustand ist das Kaliumhexacyanokobaltat(III) vollkommen beständig.

Die Haltbarkeit der wäßrigen Lösungen dagegen ist nur begrenzt. Nach 1—2tägigem Stehen werden die Lösungen alkalisch, und ihre Alkalität nimmt laufend zu. Als Ursache dafür wird eine photochemische Umsetzung, die unter Abspaltung von KCN zur Bildung von Cyano-Aquo-Komplexen führt, angesehen.

e) Genauigkeit. Die nach dem Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Verfahren erzielten Resultate sind sehr zufriedenstellend. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit sind praktisch identisch mit den an metallfreien Phosphorsäurelösungen erreichbaren. Tab. 3 gibt eine Auswahl aus dem umfangreichen Untersuchungsmaterial.

Tabelle 3. *Die Genauigkeit der Titration der freien Säure in Metallphosphatlösungen nach dem Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Verfahren.*

Menge etwa 0,1 n H_3PO_4	Metallgehalt d. H_3PO_4	Laugeverbrauch in ml 0,1 n Lauge	
10 ml	Keiner	9,99	9,99
10 ml	3 mVal Mn	10,00	10,00
10 ml	3 mVal Co	10,00	9,98
10 ml	3 mVal Ni	9,96	10,00
10 ml	3 mVal Cd	10,00	10,00
10 ml	3 mVal Zn	9,96	10,02
		Mittlerer Fehler: ± 0,3%	

f) Vergleich des Kaliumhexacyanoferrat(II)-Verfahrens mit dem Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Verfahren. Beide Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile. Das Kaliumhexacyanoferrat(II) ist ein leicht zugängliches Handelsprodukt, während das Kaliumhexacyanokobaltat(III) wohl in den meisten Fällen selbst hergestellt werden muß. Die wäßrige Lösung des Kaliumhexacyanoferrats(II) ist beständig und reagiert hinreichend neutral. Die Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Lösungen werden nach kurzer Zeit alkalisch, und ihre Alkalität nimmt beim Stehen ständig zu. Im allgemeinen erfordern somit Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Lösungen eine Neutralisation, die bei höheren Ansprüchen an Genauigkeit mit elektrischer Indication durchzuführen ist.

Der Anwendungsbereich beider Salze ist praktisch der gleiche. Beide schalten die störenden Einflüsse, die von 2wertigen Metall-Ionen auf die Titration der freien Phosphorsäure ausgeübt werden, aus. Die Fällungen sind in beiden Fällen genügend schwerlöslich, die Niederschläge beeinträchtigen die Titrationen und ihre Ergebnisse nicht. Das Kaliumhexa-

cyanoferrat(II) beseitigt zudem die durch Fe(III)-Ionen hervorgerufenen Störungen, während die durch Al-Ionen verursachten von keinem der beiden ausgeschaltet werden.

Die Notwendigkeit einer genauen Dosierung des Kaliumhexacyanoferrats(II) macht die Abb. 1 verständlich, in der der Neutralisationsverlauf von Phosphorsäure, Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure und Kobalt(III)-cyanwasserstoffsäure dargestellt ist. Es ist unschwer zu erkennen, daß die Kobalt(III)-cyanwasserstoffsäure stärker, die Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure dagegen merklich schwächer ist, als die erste Stufe der Phosphorsäure. Der Zusatz eines Neutralsalzes der Kobalt(III)-cyanwasserstoffsäure in beliebiger Menge zu freier Phosphorsäure ändert danach an dem Neutralisationsverlauf der Phosphorsäure — wenn man von dem Einfluß sekundärer Faktoren (Salzfehler) absieht — nichts.

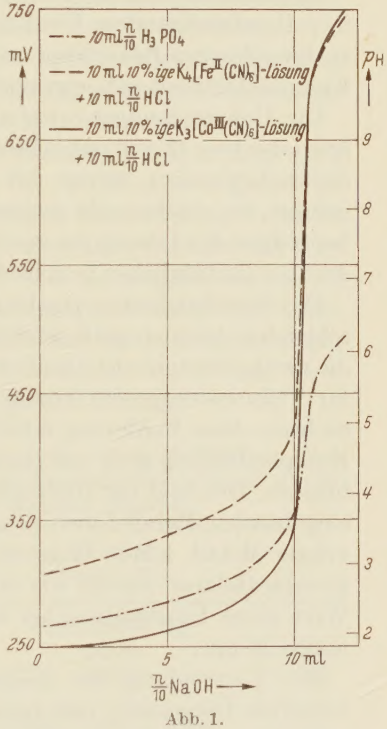


Abb. 1.

Beim Zusatz eines Neutralsalzes der Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure zur Phosphorsäure wird jedoch die letztere neutralisiert und dafür die schwächere Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt. Wohl wird dabei die äquivalente Menge Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure frei, doch ist diese eben wegen ihrer geringeren Stärke nicht mehr mit genügender Genauigkeit zwischen der noch vorhandenen freien Phosphorsäure und der 2. Stufe der Phosphorsäure, die nur unwesentlich schwächer ist als die Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure, zu bestimmen. Diese Überlegung gilt natürlich erst dann, wenn die Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure im Überschuß vorhanden ist, wobei ein geringer Überschuß verständlicherweise kaum in Erscheinung tritt.

Tabelle 4. *Genauigkeit (mittlerer Fehler) der Titration der freien Säure metallhaltiger Phosphorsäuren bei elektrischer Indication.*

Verfahren	Mittlerer Fehler
Reine Phosphorsäuren und Alkaliphosphate	± 0,3%
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Verfahren	± 0,6%
Kaliumhexacyanokobaltat(III)-Verfahren	± 0,3%

Zusammenfassend ist zu sagen, daß wegen der höheren Genauigkeit (vgl. Tab. 4) und der bequemeren Anwendbarkeit dem Hexacyanokobaltat(III)-Verfahren der Vorzug vor dem Hexacyanoferrat(II)-Verfahren zu geben ist.

B. Beseitigung der störenden Metall-Ionen durch Komplexbildung.

Die Ausschaltung der Störungen durch Fällung ist bei 2wertigen Ionen in voll befriedigendem Umfang möglich. Um auch bei 3wertigen Ionen zu brauchbaren Resultaten zu kommen, wurden die durch Zugabe von Komplexbildnern sich ergebenden Möglichkeiten näher untersucht.

Die Untersuchungen wurden mit einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Oxysäuren (Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure und Sulfosalicylsäure), ferner mit Thioglykolsäure und Oxalsäure durchgeführt. Sie ergaben sehr interessante Resultate, führten jedoch zu keiner befriedigenden Lösung der analytischen Aufgabe, so daß an anderer Stelle darüber ausführlicher berichtet werden soll.

Die Schwierigkeiten ergeben sich aus folgendem: Von den komplexbildenden Anionen muß gefordert werden, daß sie eine Säure darstellen, die nicht schwächer ist als die erste Stufe der Phosphorsäure, wie unter A für Fällungsreagenzien bereits ausgeführt ist. Bei den von uns untersuchten, diese Forderung erfüllenden Komplexbildnern ist nun aber die Komplexbildung stets mit einer Aktivierung von Wasserstoff-Ionen verbunden. Die Zahl der freiwerdenden H^+-Ionen ist den in den Komplex eingehenden Metall-Ionen proportional. Im Maximum wird pro Äquivalent Metall 1 Mol Wasserstoff-Ion gebildet. In Abhängigkeit vom Komplexbildner sowohl wie von der Art des Metall-Ions beträgt dieser Wert unter Umständen aber nur die Hälfte oder ein Drittel der maximalen Menge.

Bei Verwendung der Sulfosalicylsäure als Komplexbildner wurde weiterhin festgestellt, daß auch die Konzentration des Komplexbildners selbst einen Einfluß auf die Art des gebildeten Komplexes und damit auf den Verlauf der Neutralisationskurve ausübt. Pro Äquivalent 3wertiges Ion wird in allen Fällen 1 Mol H^+-Ion in Freiheit gesetzt. Bei Anwendung eines großen Überschusses an Sulfosalicylsäure entspricht die Stärke der dabei gebildeten Säure etwa einer Dissoziationskonstanten von 10^{-7}. Bei nur geringem Überschuß entsteht überraschenderweise eine zweibasische Säure, deren Dissoziationskonstanten etwa bei 10^{-3} und 10^{-7} liegen, d. h. hier wird pro Äquivalent 3wertiges Metall je $\frac{1}{2}$ Mol H^+-Ion einer starken und einer schwachen Säure gebildet.

All diese Erscheinungen lassen eine analytische Anwendung der Sulfosalicylsäure als Komplexbildner nicht als sehr vorteilhaft erscheinen. Da jedoch andere, besser brauchbare Verfahren bisher nicht gefunden wurden, so daß eine exakte direkte Bestimmung der freien Säure einer

Fe^{III}- oder Al-haltigen Phosphatlösung bisher nicht möglich ist, seien die aus Vorstehendem sich ergebenden Möglichkeiten kurz skizziert.

a) Arbeitsweise. Für die Durchführung der angegebenen Analyse: Titration einer Metall(III)-ionenhaltigen Phosphorsäure muß die Menge an 3wertigem Metall-Ion bekannt sein. Zur Analysenlösung, die ca. $^1/_2$ mMol P_2O_5 in ca. 60 ml Lösung enthalten soll, werden pro Mol 3wertiges Metall-Ion 10 Mole Natriumsulfosalicylat zugesetzt. Die für die Neutralisation auf den ersten Umschlagspunkt der Phosphorsäure verbrauchte Laugemenge setzt sich aus der für die Neutralisation der freien Phosphorsäure und der bei der Komplexbildung gebildeten Säuremenge zusammen. Letztere ist gleich 1,5 Mol pro Mol 3wertiges Metall.

b) Genauigkeit. Die Genauigkeit dieser Methode ist nicht allzu groß. Sie hängt wesentlich davon ab, wie weit der der Analyse zugrunde gelegte Faktor 1,5 für die gebildete Säure durch Variation der Versuchsbedingungen beeinflußt wird. Wie Tab. 5 zeigt, kann indessen bei Konstanthaltung der Arbeitsbedingungen mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ gerechnet werden. Erwähnt sei noch, daß die Anwesenheit von Alkali-Ionen die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigt. Versuche unter gleichzeitiger Anwesenheit von 2- und 3wertigen Ionen sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Tabelle 5. *Die Genauigkeit der Bestimmung der freien Säure Fe^{III}-haltiger Phosphorsäuren bei Verwendung von Sulfosalicylsäure als Komplexbildner.* Titriert wurden 10 ml etwa 0,1 m H_3PO_4 mit den folgenden Zusätzen:

Zusätze	Freie Säure in ml 0,1n OH^-	Sollverbrauch* in ml 0,1 OH^-	Differenz in %
Keine.	10,04	Vergleichslösung	
525 mg (2 mMol) Na-sulfosalicylat	10,04	10,04	$\pm$ 0,0
1,40 mg (0,25 mMol) Fe^{III} . . .	10,29	10,04	+ 2,5
1,40 mg (0,25 mMol) Fe^{III} + 525 mg Na-Sulfosalicylat. . .	10,49	10,04 + 0,38 = 10,42	+ 0,7
1,85 mg (0,33 mMol) Fe^{III} + 525 mg Na-Sulfosalicylat . . .	10,63	10,04 + 0,50 = 10,54	+ 0,9
2,80 mg (0,5 mMol) Fe^{III} + 525 mg Na-Sulfosalicylat . . .	10,85	10,04 + 0,75 = 10,79	+ 0,6

* Faktor 1,5 für die bei der Komplexbildung gebildete Säure.

c) Beseitigung der störenden Metall-Ionen durch Ionenaustausch.

Da die Verwendung von Komplexbildnern zu keinem befriedigenden Verfahren für die Bestimmung der freien Säure in Metall(III)-haltigen Phosphorsäuren geführt hatte, wurde die Lösung dieser Aufgabe mit Hilfe von Ionenaustauschern versucht. Dabei sollte in Abweichung von der normalen Arbeitsweise ein Austausch von 3wertigen Metall-Ionen gegen Na^+-Ionen in einem sauren Milieu erreicht werden, wobei weiterhin

zu fordern war, daß die ursprünglich in der Analysenlösung vorhandene Wasserstoff-Ionenmenge nicht geändert wird.

Es waren deshalb zunächst die Austauscher so stark wie möglich mit Na^+-Ionen zu belegen, was durch Vorbehandlung mit halbgesättigter NaCl-Lösung erstrebt wurde. Von den untersuchten Austauschern ließen Wofatit 22, Leverkusen, und Amberlite IRC 50, USA, eine aufgebrachte Säurelösung unverändert passieren — in der abgeflossenen Lösung wurde die eingebrachte Säuremenge mit $\pm 3\%$ Genauigkeit wiedergefunden —. Wofatit „Höchst" dagegen tauschte ca. 40% der aufgegebenen H^+-Ionen gegen Na^+-Ionen aus.

Bei den erstgenannten Austauschern zeigte sich aber, daß aus phosphorsauren Lösungen das Fe^{III} und das Al nur zu etwa 70% gegen Na ausgetauscht wurden, und daß auch durch Änderung der Arbeitsbedingungen (Verkleinerung der Durchlaufsgeschwindigkeit und Verringerung der Metall(III)-Konzentration) kein quantitativer Austausch erreicht werden konnte.

Die Suche nach möglicherweise geeigneteren Austauschern wurde aufgegeben, weil die Versuche gezeigt hatten, daß in allen Fällen mit einer beträchtlichen Verdünnung der Analysenlösung gerechnet werden muß. Eine anschließende Konzentrierung, die zur Durchführung einer alkalimetrischen Titration unerläßlich ist, bereitet weitere ungelöste Schwierigkeiten, so daß auch auf diesem Wege eine Lösung der gestellten Aufgabe nicht zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

Durch Fällung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) oder Kaliumhexacyanokobaltat(III) ist es möglich, den störenden Einfluß 2wertiger Metall-Ionen auf die alkalimetrische Titration der ersten Stufe der Phosphorsäure auszuschalten.

Die Bedeutung der Neutralität der Fällungslösungen wird diskutiert.

Nach Aufzeigen verschiedener Störungen und Fehlerquellen werden genaue Arbeitsanweisungen gegeben.

Für die Beseitigung der durch 3wertige Kationen verursachten Störungen wurde ein allgemein gangbarer Weg nicht gefunden. Komplexbildung führte nur in Spezialfällen, Ionenaustausch in keinem Fall zum Erfolg.

Literatur.

[1] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **135**, 321 (1952). — [2] Abeggs Handbuch der Anorg. Chemie, IV. Band, 3. Abt., 3. Tl., S. 450. Leipzig: S. Hirzel 1935.

Prof. Dr. J. Fischer, Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 7—9.

Aus dem anorganisch-analytischen Forschungslaboratorium
der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. V.

Prüfung von technischem $Na_5P_3O_{10}$ durch Bestimmung des Lösevermögens für Calciumoleat.

Von
W. Dewald
unter experimenteller Mitarbeit von
H. Schmidt und K.-H. Neeb.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. Dezember 1952.)

Technisches $Na_5P_3O_{10}$ kann als Verunreinigungen vor allem noch Pyrophosphat, Trimetaphosphat und Phosphatglas (einschl. des sogenannten Natriumhexametaphosphats $(NaPO_3)_X$) enthalten, ferner kleine Mengen Na_2SO_4, R_2O_3 und SiO_2. Ein Gehalt an Orthophosphat ist weniger häufig. Von den genannten Begleitstoffen kann Phosphatglas nicht als Verunreinigung im technischen Sinne angesehen werden, da es seinerseits die Eigenschaften besitzt, die das $Na_5P_3O_{10}$ technisch wichtig machen. Für die technische Überprüfung wird es in vielen Fällen genügen, einerseits die Summe von $Na_5P_3O_{10}$ und Natriumphosphatglas und andererseits die Verunreinigungen zu bestimmen. Für die phosphatfreien Begleitstoffe macht das keine Schwierigkeit, auch der Gehalt an Trimetaphosphat kann exakt bestimmt werden[1]. Für die Bestimmung von Pyrophosphat neben Tripolyphosphat sind zwar einige Methoden bekannt[2, 3, 4, 5], jedoch ist, wie wir in einer weiteren Veröffentlichung zeigen werden, keine von diesen imstande, *kleine* Mengen von Pyrophosphat neben Tripolyphosphat einwandfrei zu bestimmen, zumindest bei Gegenwart von Phosphatglas. Ebensowenig befriedigend sind die Bestimmungsmethoden der genannten Autoren für Tripolyphosphat.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit von kondensierten Phosphaten zur Wasserenthärtung kann die von Huber[6] angegebene Methode zur Bestimmung des Kalkseifenlösevermögens verwendet werden. Wir versuchten, die Methode in der von uns abgeänderten Form[7] zur Bestimmung des Gehalts an $Na_5P_3O_{10}$ + Phosphatglas und von Natriumpyrophosphat anzuwenden. Als „Calciumoleatlösewert" (COW) bezeichnen wir diejenige Menge ml 2%iger Lösung des zu untersuchenden Phosphats, die imstande ist, bei Gegenwart von 10 ml „Wasser von 100° dH" ($CaCl_2$-Lösung) und 0,5 ml 5%iger wäßriger Na-Oleatlösung bei gegebener

Temperatur und gegebenem p_H-Wert eben völlige Klarheit der Lösung hervorzurufen. Zur visuellen Beobachtung benutzten wir ein Gerät, das sich von dem in der erwähnten Arbeit[7] abgebildeten nur dadurch unterschied, daß die Temperatur genau konstant gehalten werden konnte (Abb. 1). Wir prüften reines $Na_5P_3O_{10}$ (in Form des Hexahydrats — die Einwaage wurde so gewählt, daß die angewandte Lösung 2% ig an *wasserfreiem* Salz war), 3 Natriumphosphatgläser der Molverhältnisse Na_2O : P_2O_5 = 1:1 [Natrium„hexametaphosphat", $(NaPO_3)_X$], 10:8 und 7:5 (kurz „$Na_{10}P_8O_{25}$" und „$Na_7P_5O_{16}$" genannt) sowie Mischungen. Über die Herstellung der Präparate vgl. die Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Natur von Phosphatgläsern"[8]. An dieser Stelle wird auch die molekulare Zusammensetzung der Phosphatgläser besprochen.

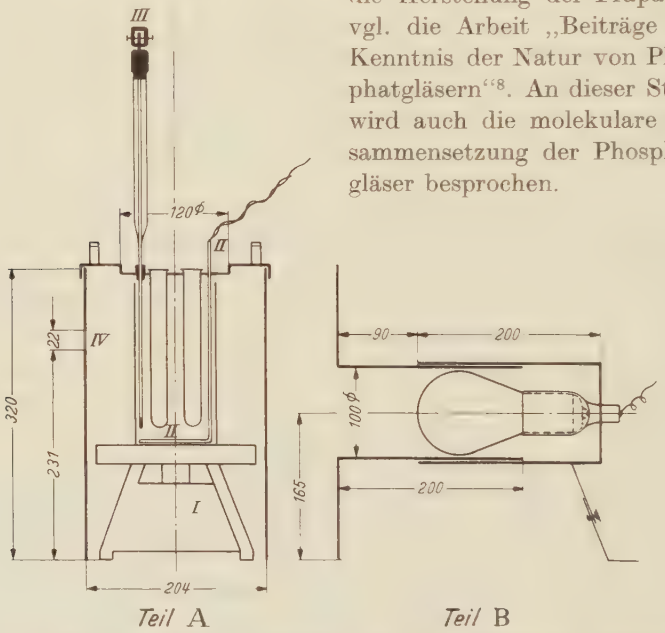


Abb. 1. Gerät zur visuellen Feststellung von Trübungen. Teil *A*. I. Heizplatte mit 3 Einstellungen, 1500 Watt, über Schiebrheostat (400 Ω) an die Lichtleitung anzuschließen. — II. Tauchsieder. III. Kontaktthermometer. — IV. Sehschlitz, 80 mm breit, in der Mitte der Vorderwand angebracht. Teil *B*. An der Rückwand von Teil *A* angebracht. Tageslichtlampe, 160 Watt.

Wir untersuchten zunächst die p_H-Abhängigkeit (p_H-Einstellung mittels Lyphan-Papier) der COW-Zahlen bei 70 und 96° C sowie die Temperaturabhängigkeit bei p_H 9,1—9,4 (im gleichen p_H-Intervall wurde, wenn nichts Besonderes angegeben ist, immer gearbeitet) an den genannten Substanzen sowie an Mischungen von Tripoly- und Pyrophosphat. Die Ergebnisse sind in Abb. 2—4 dargestellt. Von besonderem Interesse ist die Temperaturabhängigkeit. Auffällig ist vor allem der steile Anstieg des Calciumoleatlösewertes (also die Verschlechterung der Wirksamkeit von reinem $Na_5P_3O_{10}$) mit sinkenden Temperaturen von 80° C an, nicht nur

im Vergleich zu den Phosphatgläsern, sondern auch zu Mischungen $Na_5P_3O_{10}$ $Na_4P_2O_7$. Noch deutlicher werden die Verhältnisse, wenn man statt COW den „Wirkungswert" (WW), d. h. den Quotienten

$$\frac{\text{jeweiliger COW von reinem } Na_5P_3O_{10}}{\text{COW der zu untersuchenden Substanz}} \cdot 100$$

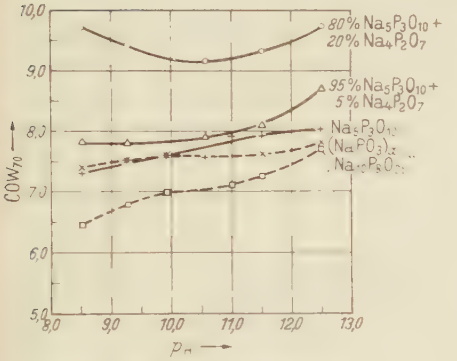


Abb. 2. COW_{70} in Abhängigkeit vom p_H-Wert.

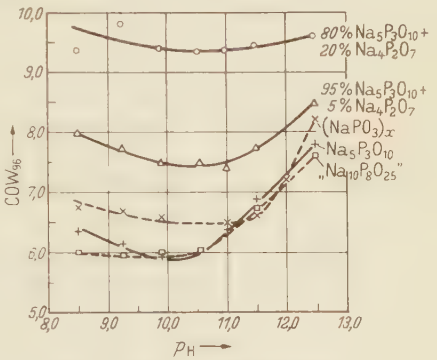


Abb. 3. COW_{96} in Abhängigkeit vom p_H-Wert.

aufträgt, der die Wirksamkeit einer Substanz in Prozenten der Wirksamkeit von reinem $Na_5P_3O_{10}$ unter den gegebenen Bedingungen ausdrückt (Abb. 5, S. 94). Man sieht, daß bei Gemischen von $Na_5P_3O_{10}$ mit 0 bis über

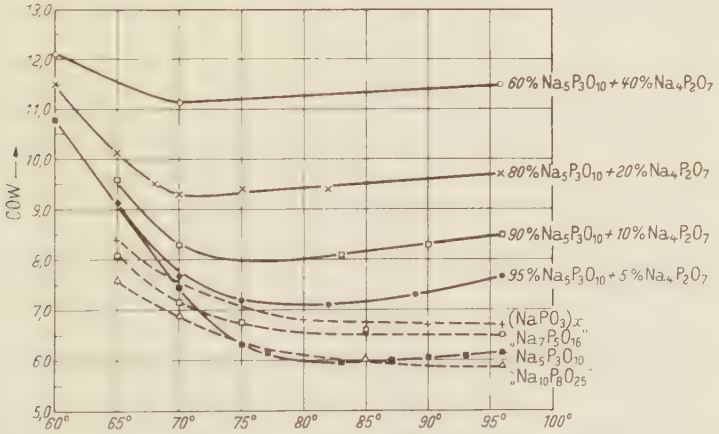


Abb. 4. COW von Phosphaten und Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7$ in Abhängigkeit von d. Temperatur.

20% $Na_4P_2O_7$ der Wirkungswert bei 70 ± 1° (WW_{70}) gerade den Prozentgehalt an $Na_5P_3O_{10}$ angibt. $Na_4P_2O_7$ wirkt bei dieser Temperatur wie ein indifferentes Verschnittmittel. Bei niedrigeren Temperaturen leistet $Na_4P_2O_7$ einen Beitrag zum Lösevermögen für Calciumoleat, während es bei höheren Temperaturen ausgesprochen verschlechternd

zu wirken scheint. Aus der Abbildung ergibt sich ferner, daß das Natrium-„hexametaphosphat" $(NaPO_3)_X$ bei 70° C in der Wirksamkeit gerade dem reinen $Na_5P_3O_{10}$ gleichkommt, während Gläser mit etwas geringerem P_2O_5-Gehalt es bei dieser Temperatur etwas übertreffen. Wir suchten zunächst Gründe für das eigenartige Verhalten von Mischungen $Na_5P_3O_{10}$, $Na_4P_2O_7$ bei Temperaturen oberhalb 70° C. Wir vermuteten zunächst, daß wir es bei diesen Temperaturen gar nicht mit einer Calciumoleattrübung zu tun hätten, sondern mit einem bei diesen Temperaturen schwerer löslichen, oleatfreien Calciumpyrophosphatniederschlag, etwa $Na_2CaP_2O_7 \cdot 4\,H_2O$ (Gmelin-Kraut 7. Aufl. II. 2. 357), das zu seinem

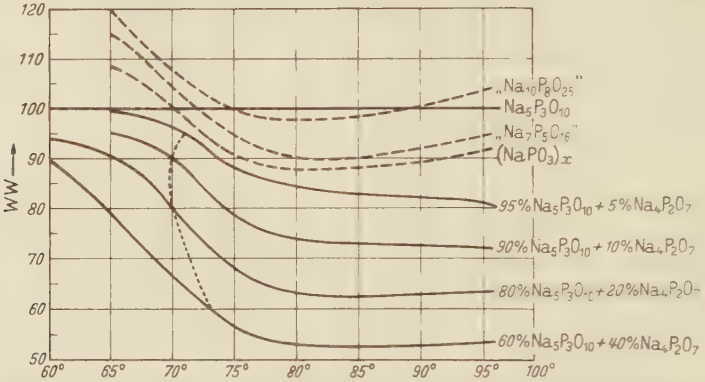


Abb. 5. Wirkungswerte von Phosphaten und Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

In-Lösung-Halten einen größeren Überschuß an $Na_5P_3O_{10}$ benötige als das Calciumoleat. Ein solches Natrium-Calcium-Pyrophosphat erhält man z. B., wenn man versucht, den Calciumoleatlösewert von reinem $Na_4P_2O_7$ bei Temperaturen oberhalb 70° C zu bestimmen, was aus diesem Grunde nicht gelingt. Gegen diese Annahme sprechen aber Versuche, die wir durchführten, indem wir das Natriumoleat durch Kaliumlaurat ersetzten. Die Bestimmung der „Calciumlauratlösewerte" ist zwar wesentlich schlechter reproduzierbar als die der Calciumoleatlösewerte, weil das entstehende Calciumlaurat nicht wie das Calciumoleat in Gegenwart von kondensierten Phosphaten als feinstdisperse Trübung, sondern in Form von Flocken ausfällt, die sich zum Teil im Schaum an der Oberfläche anreichern. Trotzdem kann man mit einiger Sicherheit den Calciumlauratlösewert bei 96° C von reinem $Na_5P_3O_{10}$ zu 4,1 angeben (COW ist unter denselben Bedingungen gleich 6,1, Calciumlaurat ist also leichter löslich als Calciumoleat), den von 80% $Na_5P_3O_{10}$ – 20% $Na_4P_2O_7$ zu 4,5 (COW = 9,7). Der Wirkungswert des Gemisches bei 96° C beträgt also bei Verwendung von Natriumoleat 63,4, bei Verwendung von Natriumlaurat etwa 91. Läge bei 96° C als schwerst löslicher Bodenkörper

$Na_2CaP_2O_7 \cdot 4\,H_2O$ vor, so wäre nicht einzusehen, warum dieser sich wohl bei Gegenwart von Oleat, nicht aber von Laurat bildet. Auch bei Anwendung von Kaliumpalmitat oder -stearat konnte niemals eine verschlechternde Wirkung von $Na_4P_2O_7$ im Gemisch mit $Na_5P_3O_{10}$ festgestellt werden, sondern der Wirkungswert dieser Mischungen liegt höher als der Prozentgehalt an $Na_5P_3O_{10}$. Es scheint sich also um eine spezifische Eigenschaft des Oleats zu handeln, möglicherweise bedingt durch dessen Doppelbindung. $Na_4P_2O_7$ verschlechtert nicht nur die Calciumoleat-Wirkungswerte im Gemisch mit $Na_5P_3O_{10}$, sondern auch mit Phosphatglas, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1. *Wirkungswerte bei 96° C von Mischungen $(NaPO_3)_x$ $Na_4P_2O_7$.*

% $(NaPO_3)_x$	% $Na_4P_2O_7$	WW_{96}
100	0	91,3
95	5	77,8
80	20	55,7
50	50	42,3

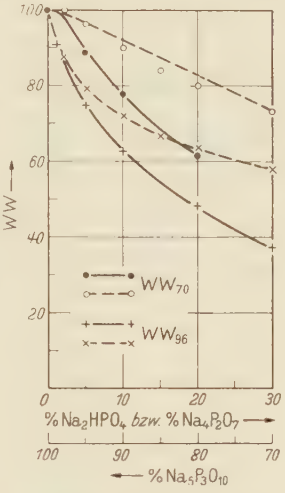


Abb. 6. Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_2HPO_4$ (ausgezog.) und $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7$ (gestr.).

Qualitativ ähnlich wie Pyrophosphat verhält sich auch Orthophosphat im Gemisch mit $Na_5P_3O_{10}$, wie Abb. 6 zeigt.

Die Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}/(NaPO_3)_X$ gibt Abb. 7 an. Bei 96° C ergeben sich die Wirkungswerte durch Addition der Partial-Wirkungswerte, bei 70° C weichen sie etwas von der Theorie ab.

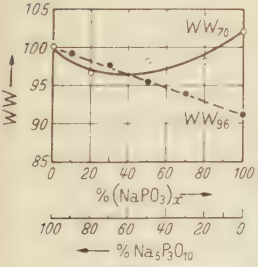


Abb. 7. Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}/(NaPO_3)_X$.

Tab. 2 (S. 96) zeigt, daß Zusätze von $(NaPO_3)_3$, Na_2SO_4, NaCl, NaF und Natriummetasilicat bei 70° und 96° C als indifferente Verschnittmittel wirken, ebenso Na_2CO_3 und Na_2SiF_6 bei 96° C, während diese beiden Salze bei 70° C, vielleicht infolge p_H-Verschiebungen beim Erhitzen, sich nicht ganz so verhalten.

Im ganzen gesehen kann man sagen, daß alle diese Salze, die möglicherweise in mehr oder weniger kleinen Mengen im technischen $Na_5P_3O_{10}$ vorliegen können, die Bestimmung der Wirkungswerte nicht beeinflussen.

Die Unterschiede der Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7$ bei 70 und bei 96° gaben uns Anlaß zu der Hoffnung, allein durch Ermittlung dieser Wirkungswerte auf den Pyrophosphatgehalt schließen zu können. Die Quotienten:

$\frac{WW_{70}}{WW_{70}}$ $\frac{WW_{96}}{WW_{70}}$ und $\frac{WW_{70}}{WW_{96}}$ $\frac{WW_{96}}{WW_{96}}$ sind Funktionen des Ausdruckes $Q = \frac{\% Na_4P_2O_7}{\% Na_4P_2O_7 + \% Na_5P_3O_{10}} \cdot 100$, invariant gegenüber indifferenten Beimengungen, wenn nur kein Orthophosphat vorliegt. Q läßt sich ohne Schwierigkeiten nach dem Prozentgehalt von $Na_4P_2O_7$ auflösen. Bei Gegenwart von geringen Mengen Phosphatglas war wegen dessen größenordnungsmäßig dem des $Na_5P_3O_{10}$ gleichen Wirkungswertes zu hoffen, daß die gleiche Funktion anzuwenden sei, wenn für den Prozentgehalt an $Na_5P_3O_{10}$ die Summe der Prozentgehalte von $Na_5P_3O_{10}$ und Natriumphosphatglas eingesetzt würde.

Tabelle 2. *Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}$/indifferente Salze.*

% $Na_5P_3O_{10}$	Zusatz	WW_{70}	WW_{96}
95	5% $(NaPO_3)_3$	94,4	—
90	10% „	—	91,3
80	20% „	82,3	—
60	40% „	63,2	—
50	50% „	—	50,8
90	10% Na_2SO_4	92,2	90,0
60	40% „	66,0	—
50	50% „	—	51,0
90	10% NaCl	93,3	90,0
90	10% NaF	93,3	88,8
90	10% Na-„metasilikat“ (technisch)	93,3	88,8
90	10% Na_2CO_3	94,4	88,8
60	40% „	69,6	—
50	50% „	—	50,0
95	5% Na_2SiF_6	99,4	—
90	10% „	99,4	88,8
80	20% „	91,0	—

Wir bestimmten zunächst in mehreren Versuchsreihen die Wirkungswerte von Mischungen von $Na_5P_3O_{10}$ mit variablen Mengen $Na_4P_2O_7$. Dabei erwies es sich als wichtig, daß bei 70° C je eine Versuchsreihe, enthaltend die Bestimmung des Calciumoleatlösewertes von reinem $Na_5P_3O_{10}$, in einem Zug, d.h. ohne Verstellen des Kontaktthermometers durchgeführt wurde, da schon in einem kleinen innerhalb der Fehlergrenze der Einstellung des Kontaktthermometers liegenden Temperaturintervall um 70° C der Calciumoleatlösewert von reinem $Na_5P_3O_{10}$ mit einem Fehlerintervall von immerhin 0,5 Einheiten gefunden wird. Bei Messung der Wirkungswerte bei 96° C ist dies nicht notwendig. Der Calciumoleatlösewert wird hier unabhängig von Temperaturdifferenzen bis über $\pm$ 1° zu 6,1 $\pm$ 0,1 gefunden.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Wirkungswerte von Mischungen $Na_5P_3O_{10}/Na_4P_2O_7$.*

% $Na_5P_3O_{10}$	% $Na_4P_2O_7$	WW_{70}						WW_{96}				
		Reihe 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8	R. 9	R. 10	R. 11
100	0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
98	2	100,0	100,0	100,0	100,0	98,6	98,7	86,0	88,4	88,4	—	
95	5	97,4	97,5	96,0	97,4	94,9	97,4	76,3	79,3	78,3	82,0	82,3
90	10	91,4	91,6	88,8	90,5	87,0	91,6	70,1	71,3	70,9	71,5	75,0
85	15	—	85,4	83,5	85,4	81,3	87,3	65,6	66,3	67,0	—	—
80	20	—	80,8	80,7	80,0	77,9	81,8	61,6	62,2	64,2	61,5	65,3
70	30	—	73,1	—	73,1	71,8	76,0	57,0	55,5	59,2	—	59,7
60	40	—	67,8	—	67,2	66,7	69,1	53,5	53,5	54,9	53,5	54,6

Tabelle 4. *Mittelwerte.*

% $Na_5P_3O_{10}$	% $Na_4P_2O_7$	WW_{70}	WW_{96}	$\frac{WW_{70}-WW_{96}}{WW_{70}}$	$\frac{WW_{70}}{WW_{96}}$
100	0	100,0	100,0	0,000	0,000
98	2	$99,5_5$	87,6	0,120	$0,136_4$
95	5	$96,7_7$	$79,6_4$	0,177	$0,215_2$
90	10	$90,1_5$	$71,7_6$	0,204	$0,256_1$
85	15	$84,5_8$	$66,3_0$	0,216	$0,275_7$
80	20	$80,2_5$	$62,9_6$	$0,215_5$	$0,274_7$
70	30	73,5	$57,8_5$	0,213	$0,270_5$
60	40	67,7	$54,0_1$	$0,202_3$	$0,253_7$

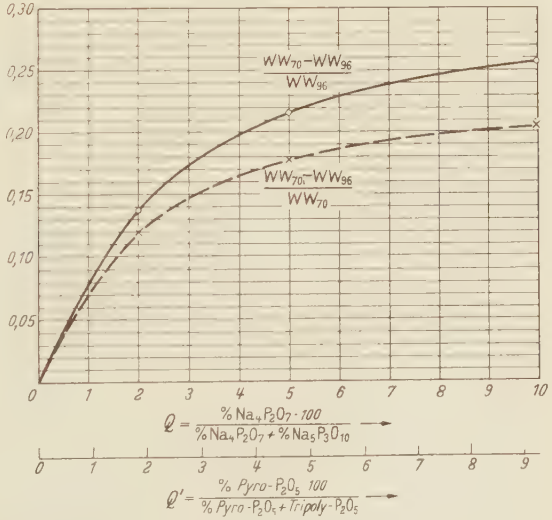


Abb. 8.
Eichkurven zur Feststellung des Pyrophosphatgehalts.

In Abb. 8 sind die aus den Mittelwerten der Wirkungswerte errechneten Quotienten $\frac{WW_{70}-WW_{96}}{WW_{70}}$ und $\frac{WW_{70}-WW_{96}}{WW_{96}}$ als Funktionen des

Quotienten $Q = \frac{\%\ Na_4P_2O_7}{\%\ Na_5P_3O_{10} + \%\ Na_4P_2O_7} \cdot 100$ bzw.

$$Q' = \frac{\%\ \text{Pyro-}P_2O_5}{\%\ \text{Tripoly-}P_2O_5 + \%\ \text{Pyro-}P_2O_5} \cdot 100$$

aufgetragen. Es ist ohne weiteres zu sehen, daß eine Pyrophosphatbestimmung durch Ermittlung der Wirkungswerte unter Benutzung einer der beiden Eichkurven desto genauer möglich sein wird, je geringer der Pyrophosphatgehalt ist.

Tab. 5 zeigt eine Reihe von Abschätzungen des Tripolyphosphat- und Pyrophosphatgehalts in Modellsubstanzen von technischem $Na_5P_3O_{10}$. Bei den phosphatglashaltigen Proben tritt jeweils an die Stelle des Gehalts an Tripolyphosphat der an Tripolyphosphat + Phosphatglas (also auch im Quotienten Q).

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß der Gehalt an $Na_5P_3O_{10}$ bzw. $Na_5P_3O_{10}$ + Natriumphosphatglas von Proben, wie sie als technisches $Na_5P_3O_{10}$ in Frage kommen können, befriedigend genau durch Ermittlung des Calciumoleat-Wirkungswertes bei 70° C festgestellt werden kann. Der Pyrophosphatgehalt läßt sich dann mit einigermaßen zufriedenstellender Genauigkeit abschätzen, wenn nicht mehr als 4% $Na_4P_2O_7$ vorliegen. Diese Art der Pyrophosphatbestimmung dürfte vor allem so lange von Bedeutung sein, als es keine andere Methode gibt, um gerade *kleine* Mengen $P_2O_7^{4-}$ neben $P_3O_{10}^{5-}$ und Phosphatglas einigermaßen genau zu bestimmen. Sie hat außerdem den Vorteil, ohne größeren Aufwand an Arbeit durchführbar zu sein.

Arbeitsvorschrift.

Chemikalien: 1. Testsubstanz $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$ (rein)*; davon 1,294 g auf 50 ml lösen. — 2. Festes Natriumoleat, (Riedel-de Haën), rein pulv.; davon 1,0 g in 20 ml dest. Wasser lösen, nur frisch hergestellte Lösung verwenden. — 3. „Wasser von 100,0° dH" ($CaCl_2$-Lösung).

Bestimmung: Ein 1 Liter-Becherglas von hoher Form wird mit dest. Wasser gefüllt und mittels Heizplatte und Tauchsieder auf die gewünschte, auf dem Kontaktthermometer eingestellte Temperatur von 70 bzw. 96°C gebracht. Dabei soll die Heizplatte den Hauptteil der benötigten Wärme zuführen (vgl. Abb. 1).

10 ml 100° hartes Wasser werden im Reagensglas (18 cm Höhe, 15,5 mm Durchmesser, mit 25 ml-Eichmarke) mit variablen Mengen (für COW_{70} mit 7,0, ..., für COW_{96} mit 6,0, ... ml) 2%iger Lösung des zu untersuchenden Phosphates (falls trüblöslich, zuvor zu zentrifugieren) und nach Umschütteln mit 0,5 ml Natriumoleatlösung versetzt. Dann wird bis fast zur Marke aufgefüllt und mit 0,1 n Natronlauge versetzt, bis der p_H-Wert 9,1—9,4 beträgt**. Darauf wird das Reagensglas ins Bad von 70 bzw. 96°C gehängt und 30 min (bei 70°C) bzw. 2—3 min (bei 96°C) lang beobachtet, ob die Flüssigkeit klar wird oder nicht. Hat man den ungefähren COW, so wiederholt man den Versuch mit den in Frage kommenden Mengen Phosphat, indem man zum Vergleich ein Reagensglas daneben hängt, das bei sonst gleichen Bedingungen die gleiche Menge des zu untersuchenden Phosphats und eine weitere Menge (etwa 1 ml) reiner $Na_5P_3O_{10}$-Lösung (Testlösung) enthält.

* Herstellung siehe [7].

** p_H-Einstellung mittels Lyphanpapier Nr. 677 (p_H 8,8—10,0).

Tabelle 5. *Tripoly- und Pyrophosphatgehalt von Modellsubstanzen.*

Gegeben							Gefunden	
% $Na_5P_3O_{10}$ + Na-phosphatglas	% $Na_5P_3O_{10}$	% $Na_4P_2O_7$	% sonstige Beimengungen	WW_{70}	WW_{95}	Q*	% $Na_5P_3O_{10}$ + Na-phosphatglas	% $Na_4P_2O_7$
98,0	98,0	2,0	—	100,0	86,0	2,7	100,0	2,8
						2,8		2,8
98,0	98,0	2,0	—	100,0	88,4	1,9	100,0	1,9
						1,8		1,8
98,0	98,0	2,0	—	98,7	88,4	1,7	98,7	1,7
						1,5		1,5
95,0	95,0	5,0	—	97,4	76,3	>10	97,4	>10
						>10		>10
95,0	95,0	5,0	—	96,0	79,3	4,6	96,0	4,6
						4,8		4,8
95,0	95,0	5,0	—	97,4	78,3	8,1	97,4	8,5
						7,9		8,3
90,0	90,0	10,0	-	91,4	70,1	>10	91,4	>10
						>10		>10
90,0	90,0	10,0	—	88,8	71,3	8,4	88,8	8,2
						8,0		7,7
90,0	90,0	10,0	—	87,0	70,9	6,0	87,0	5,6
						5,9		5,5
94,0	94,0	1,0	5% $(NaPO_3)_3$	94,5	89,7	0,7	94,5	0,7
						$0,6_5$		0,6
79,0	79,0	1,0	20% $(NaPO_3)_3$	82,2	74,4	1,5	82,2	1,3
						1,4		1,2
92,0	92,0	3,0	5% $(NaPO_3)_3$	93,3	81,3	2,3	93,3	2,2
						$2,2_5$		2,2
77,0	77,0	3,0	20% $(NaPO_3)_3$	80,5	67,8	3,6	80,5	3,0
						$3,5_5$		3,0
99,0	94,0	1,0	5% $(NaPO_3)_x$	99,3	93,8	$0,7_5$	99,3	0,8
						0,7		0,7
99,0	79,0	1,0	20% $(NaPO_3)_x$	98,0	89,7	1,3	98,0	1,3
						1,2		1,2
97,0	92,0	3,0	5% $(NaPO_3)_x$	98,0	84,8	2,5	98,0	2,5
						$2,4_5$		2,4
97,0	77,0	3,0	20% $(NaPO_3)_x$	95,7	81,3	3,2	95,7	3,2
						$3,1_5$		3,1
99,0	94,0	1,0	5% $(Na_{10}P_8O_{25})$	99,3	93,8	$0,7_5$	99,3	0,8
						0,7		0,7
99,0	79,0	1,0	20% $(Na_{10}P_8O_{25})$	100,6	93,2	1,1	100,6	1,1
						1,0		1,0
97,0	92,0	3,0	5% $(Na_{10}P_8O_{25})$	99,3	87,2	2,1	99,3	2,1
						$2,0_5$		2,1
97,0	77,0	3,0	20% $(Na_{10}P_8O_{25})$	99,3	85,9	2,5	99,3	2,5
						2,5		2,5
88,0	78,0	2,0	10% $(NaPO_3)_3$ + 10% $(NaPO_3)_x$	91,0	78,2	$2,7_5$	91,0	2,6
						$2,6_5$		2,5

* Q abgelesen aus den beiden verschiedenen Eichkurven.

Beispiel: 6,9 trüb, 7,0?, 7,1? — Durch Vergleich mit dem Reagensglas, das sicher einen Überschuß von Phosphat enthält, kann man jetzt erkennen: Das Reagensglas mit 7,0 ml erscheint noch etwas trüber, das mit 7,1 ml gleichklar wie das mit dem Überschuß.

Als COW wird die Anzahl Milliliter Phosphatlösung angegeben, die genügt, damit die Flüssigkeit eben klar* bzw. fast klar* erscheint (mit 0,1 ml weniger muß die Lösung deutlich trüb*, mit 0,1 ml mehr völlig klar* sein). Zu jeder Reihe von Bestimmungen von COW_{70} muß der Wert der Testsubstanz bestimmt werden (das Kontaktthermometer darf nicht zwischendurch verstellt werden!), der um 7,5 liegen muß. COW_{96} der Testsubstanz muß 6,1 ± 0,1 betragen und ist von Zeit zu Zeit zu überprüfen. Als Wirkungswert (WW) ist der Quotient

$$\frac{\text{COW der Testsubstanz}}{\text{COW der zu untersuchenden Substanz}} \cdot 100 \text{ definiert.}$$

WW_{70} gibt den Gesamtgehalt an $Na_5P_3O_{10}$ und Natriumphosphatglas; aus dem Ausdruck

$$\frac{WW_{70} - WW_{96}}{WW_{70}} \text{ bzw. } \frac{WW_{70} - WW_{96}}{WW_{96}}$$

kann unter Zuhilfenahme von Abb. 8 der Ausdruck

$$Q = \frac{\%\ Na_4P_2O_7}{\%\ Na_5P_3O_{10}\ (+\%\ \text{Na-Phosphatglas}) + \%\ Na_4P_2O_7} \cdot 100$$

und hieraus ohne Schwierigkeiten der Gehalt an $Na_4P_2O_7$ ermittelt werden, wenn dieser $\leq 4\%$ beträgt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Bestimmung von $Na_5P_3O_{10}$ (+ Na-phosphatglas) wie auch von $Na_4P_2O_7$ ist die Abwesenheit von Orthophosphat (qual. Prüfung nach Wurzschmitt u. Schuhknecht[9]).

Literatur.

[1] Dewald, W., u. H. Schmidt: diese Z. **137**, 178 (1952). — [2] Jones, L. T.: Ind. Engn. Chem., anal. Edit. **14**, 536 (1942). — [3] Bell, R. N.: Analyt. Chemistry **19**, 97 (1947); s. a. diese Z. **129**, 398 (1949). — [4] Raistrick, R., F. J. Harris u. E. J. Lowe: Analyst (London) **76**, 230 (1951); vgl. diese Z. **135**, 376 (1952). — [5] Cale, W. R.: Canadian Chemistry and Process Industries, August 1948, S. 741. — [6] Huber, H.: Angew. Chem. **50**, 323 (1937); vgl. auch Chwala, A., u. A. Martina: Melliand Textilber. **22**, 285 (1940). — [7] Dewald, W., u. H. Schmidt: Angew. Chem. (im Druck). — [8] Dewald, W., u. H. Schmidt: Z. f. anorg. allg. Chem. (im Druck). — [9] Wurzschmitt, B., u. W. Schuhknecht: Angew. Chem. **52**, 711 (1939); s. a. diese Z. **134**, 17 (1951/52).

Dr. W. Dewald, Wiesbaden-Biebrich, Elise-Kirchner-Straße 20.

* Gegenüber der Lösung mit Überschuß an Phosphat.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn).

Eine neue Farbreaktion des Adrenalins.

Von

É. Salgó.

(Eingegangen am 8. Dezember 1952.)

Das chemisch reine, kristalline Adrenalin haben unabhängig voneinander Aldrich und Takamine[1] im Jahre 1901 isoliert. Adrenalin war aber schon früher als der „wirksame Stoff" der Nebenniere bekannt.

Nachdem ich die Erfahrung gemacht hatte, daß Adrenalin mit Dikaliummercuritetrarhodanid, $K_2Hg(SCN)_4$, eine beständige, intensiv rubinrote Färbung gibt, hielt ich es für lohnend, diese Reaktion hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Verläßlichkeit eingehend zu prüfen. Zum Vergleich wurden die aus der Literatur bisher bekannten Adrenalinreaktionen in bezug auf ihre Empfindlichkeit, Beständigkeit und Verläßlichkeit einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Reaktionen mit Eisen(III)-chlorid. 1856 machte Vulpian[2] als erster die Beobachtung, daß der „wirksame Stoff" der Nebenniere mit Eisen-(III)-chlorid eine grüne Färbung gibt.

Nach Krukenberg[3] verdünnt man die 1%ige Adrenalinlösung mit 19 ml Wasser und versetzt 5 ml dieser Verdünnung mit 1 Tropfen einer verdünnten Eisen(III)-chloridlösung. Es entsteht eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zugabe 1 Tropfens Ammoniak ins Rötlichbraune übergeht. Der Farbumschlag in Rosa oder in die „Aprikosenblumen"-Farbe erfolgt aber auch ohne Ammoniakzugabe allmählich.

Ich fand, daß mit Eisen(III)-chlorid noch 0,5 mg Adrenalin als blaßgrüne Färbung nachzuweisen sind. Die Reaktion ist also recht empfindlich. Die Grünfärbung verschwindet aber innerhalb 1 min und die Lösung übernimmt die Farbe des Eisen(III)-chlorids, die von Krukenberg als „Aprikosenblumen-Farbe" bezeichnet wird. Bei größerer Verdünnung zeigt sich die Grünfärbung selbst nicht vorübergehend und dasselbe kann auch von Krukenbergs Reaktion gesagt werden.

Reaktionen mit Quecksilber(II)-chlorid. Mühlmann[4] fand, daß Adrenalin mit Quecksilber(II)-chlorid eine Rotfärbung gibt. Comessati[5] verdünnt die 1%ige Adrenalinlösung mit 6—8 ml Wasser und schüttelt sie mit einigen Tropfen Quecksilber(II)-chloridlösung (2:1000). Nach Angaben des Verfassers tritt nach 1—3 min Rotfärbung auf. 0,025 mg Adrenalin sollen noch nachzuweisen sein. Diese Empfindlichkeit ist aber nach meinen Versuchen nicht erreichbar, da selbst 0,5 mg Adrenalin erst nach vorherigem Erhitzen der Lösung bis zum Sieden durch *Blaßrosafärbung* zu erkennen ist.

Nach Ewins[6] soll sich 1 ml Adrenalinlösung (mit 0,01 mg Adrenalingehalt) nach Zugabe von 1 ml 1%iger Natriumacetatlösung und 4 bis 5 Tropfen Quecksilber(II)-chloridlösung (1:1000) bei 40—50° C sofort rosa färben. Bei 15° C soll die Färbung nach 4—5 min auftreten.

Ewins' Reaktion ist aber hinsichtlich der angegebenen Empfindlichkeit noch weniger reproduzierbar als Comessatis Reaktion. Bei 15° C zeigt sich selbst bei Gegenwart von 0,05 mg Adrenalin, also dem Fünffachen der von Ewins angegebenen Menge, gar keine Färbung; in der Wärme ist die Empfindlichkeit der der Comessatischen Reaktion gleichwertig. Die Anwendung von Natriumacetat ist vollkommen unbegründet, da es den Farbton nicht vertieft; die Lösung wird dagegen getrübt.

Reaktionen mit Jodsäure. Krauss[7] löst wenig Jodsäure in Wasser, versetzt die Lösung in Gegenwart von Chloroform mit einigen Tropfen Adrenalinlösung (1:1000), wobei Jod frei wird, das sich im Chloroform mit Rosafarbe löst.

Die Reaktion ist wenig empfindlich. In Übereinstimmung mit den Angaben des Verfassers fand ich 1 mg Adrenalin in 1 ml Lösung als Nachweisgrenze. Außerdem ist die Nachweisreaktion nicht spezifisch, weil sehr viele reduzierende Verbindungen Jodsäure ebenfalls in Jod überführen.

Nach Russmann[8] (vgl. auch Stuber, Russmann und Pröbsting[9]) werden 4 ml der schwach angesäuerten Adrenalinlösung mit 1 Tropfen kaltgesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung und mit 3 Tropfen kaltgesättigter Sulfanilsäurelösung versetzt, nach Zugabe von 1 ml Kaliumbijodatlösung aufgekocht. Die Lösung färbt sich gelb bis gelbbraun.

Es ist bekannt, daß das menschliche Auge der Gelbfärbung gegenüber wenig empfindlich ist, so daß man auf Gelbfärbung beruhende Reaktionen nicht gern anwenden wird. Die in Rede stehende Reaktion hat außerdem den Nachteil, daß sie verhältnismäßig umständlich auszuführen ist. Die gelbliche oder gelblichbraune Färbung wird übrigens auch allein durch das Kaliumbijodat, also ohne Sulfanilsäure und Quecksilber(II)-chlorid, hervorgerufen, wie es die Reaktion nach Krauss beweist.

Die Autoren sprechen ihrer Reaktion eine außergewöhnlich hohe Empfindlichkeit zu. *Sie wollen 0,00001 mg Adrenalin in 1 ml Lösung nachgewiesen haben. Demgegenüber ist nach meinen Versuchen 0,001 mg Adrenalin nicht mehr zu erkennen. Selbst 0,1 mg Adrenalin geben nur eine äußerst schwache, blaßgelbe Färbung.*

Viale[10] benutzt die Russmannsche Reaktion zum Adrenalinnachweis im Blutserum. Zu einigen Millilitern der Untersuchungsflüssigkeit gibt er einige Tropfen gesättigter Kaliumbijodatlösung, nachher einige Tropfen gesättigter Sulfanilsäurelösung und eine Spur Quecksilber(II)-chloridlösung. Der p_H-Wert des Reaktionsgemenges soll 6 sein. Nach einige Minuten langem Kochen tritt Rosafärbung auf, die ins Gelbe und

nachher ins Braune übergeht. Diese Reaktion ist hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit der Russmannschen Reaktion gleichwertig.

Reaktionen mit Alkalilauge. Nach Grübler[11] sind 5 ml des Nebennierenauszuges mit 1 ml Wasser und 1 Tropfen n Natronlauge zu versetzen. Es tritt Rotfärbung auf, die nach einigem Stehen ins Gelbe umschlägt. Durch Schütteln mit Luft kehrt die Rotfärbung zurück. — Gunn und Harrison[12] machen die zu untersuchende Lösung stärker alkalisch, indem sie 5—6 Tropfen 10%iger Natronlauge zur Lösung geben. Nach ihrer Angabe kann noch 1 mg Adrenalin in 1 ml Lösung nachgewiesen werden. Im Laufe der Reaktion soll rötlichbraune Färbung auftreten und es soll innerhalb 1 min ein an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch wahrgenommen werden, der von abgespaltenem Methylamin herrührt. Ekkert[13] benutzt 10%ige alkoholische Kalilauge als Nachweisreagens.

Die Reaktionen mit Alkalilauge sind nach meinen Versuchen wenig empfindlich. Die Lösung verliert in 1—2 sec ihre Farbe, die übrigens nicht rot, sondern blaßrosa ist. Der Phosphorwasserstoffgeruch ist in stärkeren Lösungen kaum, bei geringerer Konzentration überhaupt nicht wahrnehmbar.

Weitere Reaktionen. Nach Boas[14] zeigt Adrenalin in Gegenwart eines größeren Überschusses an *konz. Salzsäure* Violettfärbung. Die Reaktion ist nicht empfindlich, in der Verdünnung 1 : 1000 (1 mg in 1 ml) zeigt sich keine Violettfärbung mehr, die Lösung wird schwach gelblich.

Pellerin[15] weist das Adrenalin im Harn in der Weise nach, daß er 10 ml Harn mit 5 ml einer gesättigten Lösung von *Quecksilber(II)-acetat* und mit 1 g festem Natriumacetat versetzt und die durch 1 min geschüttelte Lösung 10—15 min lang im Wasserbad erhitzt. Nach abermaligem Schütteln wird filtriert. In Anwesenheit von Adrenalin ist das Filtrat vorübergehend rosafarbig.

Diese Reaktion ist zum Adrenalinnachweis im Harn geeignet und verläuft genau gemäß den Angaben des Verfassers. Bei 1 mg Adrenalin zeigt sich noch eine ziemlich starke Färbung, aber bei 0,5 mg ist die Rosafärbung kaum mehr wahrnehmbar und verschwindet auch rasch. 0,1 mg Adrenalin kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Mit Dikaliummercuritetrarhodanid läßt sich im Harn das Adrenalin in derselben Arbeitsweise und Konzentration, jedoch auch ohne Natriumacetat durch bedeutend stärkere Färbung nachweisen.

Ekkert[16] gibt zwei weitere Nachweisreaktionen für Adrenalin an. Nach der ersten Vorschrift sind 2 Tropfen der Adrenalinlösung mit 0,01 g gepulverter *seleniger Säure* und mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure zu erhitzen, wobei in Anwesenheit von Adrenalin ziemlich rasch Rotfärbung eintritt. Nach der zweiten Angabe sind 2–3 Teile Adrenalinlösung mit 2–3 Teilen 10%iger *Natriumnitritlösung* zu vermischen. Bei Gegenwart

von Adrenalin entsteht eine schwachrote Färbung, die sich allmählich ins Dunkelrote vertieft.

Zur ersten Nachweisreaktion ist zu bemerken, daß sie nicht spezifisch ist, da auch andere reduzierende Stoffe mit seleniger Säure ähnlich reagieren, z. B. Zinn(II)-chlorid oder Calciumhypophosphit. Es ist bekannt, daß auch die schwebenden Staubteilchen der Luft selenige Säure zu reduzieren vermögen und daß bei Sublimation der selenigen Säure Vorsicht geboten ist, weil reduzierende Gase schon in geringster Menge rotes Selen abscheiden.

Bei der zweiten Nachweisreaktion gibt der Verfasser die Empfindlichkeit nicht an. Nach eigenen Versuchen ist die Empfindlichkeit äußerst gering, da 0,1 mg Adrenalin nur noch eine ganz schwache, fast nicht mehr sichtbare Rosafärbung gibt, und auch diese nur nach Erwärmen der Lösung. Der Übergang ins Dunkelrote findet weder in der Kälte, noch in der Wärme statt, auch nicht nach mehrstündigem Stehen. Geht man nach den Angaben des Verfassers vor, d. h. erwärmt man die Lösung nicht, so sind 10 mg Adrenalin die kleinste Menge, die sich mit Natriumnitrit noch nachweisen läßt.

Reaktion mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid. Als Ergebnis der angeführten Untersuchungen kann festgestellt werden, daß diejenigen Nachweisreaktionen, die sich auf die Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid gründen, die vorteilhaftesten sind hinsichtlich der Farbintensität, Empfindlichkeit und Haltbarkeit der Färbung. Das Dikaliummercuritetrarhodanid, das von mir erprobte neue Reagens, ist aber für den Adrenalinnachweis bedeutend empfindlicher als das Quecksilber(II)-chlorid. Es ist sämtlichen von mir überprüften Adrenalin-Reagenzien weitaus überlegen, da die Nachweisgrenze bei der Verdünnung 1 : 100000 (0,01 mg Adrenalin in 1 ml) liegt. Bei Gegenwart von 0,05 mg Adrenalin entsteht eine deutliche Rosafärbung, die mindestens 24 Std bestehen bleibt. Bei größerer Konzentration läßt sich das Adrenalin durch rubinrote Färbung erkennen.

Zur Herstellung der Reagenslösung werden 21,6 g gelbes Quecksilber(II)-oxyd mit 39 g Kaliumrhodanid (in 200 ml Wasser gelöst) zu einem Brei verrieben; diesen bringt man in einen 1000 ml-Meßzylinder, fügt verdünnte Salpetersäure zu, bis sich das Quecksilberoxyd fast vollständig gelöst hat, und ergänzt die Flüssigkeit mit Wasser auf 1000 ml. Während der Herstellung ist die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier zu kontrollieren, weil sie ein wenig alkalisch bleiben muß. Das billige und einfach herstellbare Reagens läßt sich über 1 Jahr unzersetzt aufbewahren.

Ausführung der Nachweisreaktion: 1 ml der Adrenalinlösung wird mit 1—2 ml der Reagenslösung versetzt und einige Sekunden in schwachem Sieden gehalten. Bei größeren Adrenalinmengen (1—10 mg) entsteht eine purpurrote, bei geringeren Mengen eine *intensive* Rosafärbung. (Mit Salzsäure angesäuert, geht die Farbe der Lösung ins Grasgrüne über. Bei größerer Konzentration fällt aus der ursprünglich purpurroten Lösung ein reichlicher grünlichgrauer Niederschlag aus, der in der erwärmten Flüssigkeit mit grasgrüner Farbe gelöst wird.)

Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid reagiert mit anderen sekundären Aminen außer Adrenalin entweder gar nicht oder gibt eine weiße Fällung[17] (z. B. mit Ephedrin). Die Komplexverbindung ist also ein spezifisches Reagens auf Adrenalin.

Da die Farbintensität der Adrenalinreaktion auch nach 24stündigem Stehen nicht abnimmt, scheint das Reagens auch zur quantitativen (colorimetrischen) Bestimmung des Adrenalins geeignet zu sein. Die einschlägigen Untersuchungen sind im Gange.

Tabelle 1. *Übersicht der Farbenreaktionen des Adrenalins.*

Nr.	Verfasser	Reagens	Auftretende Farbe	Empfindlichkeit der Reaktion in 1 ml	Haltbarkeit der Färbung
1	Vulpian	$FeCl_3$	grün	0,5 mg	1—2 min
2	Krukenberg	$FeCl_3 + NH_4OH$	rötlichbraun	0,5 mg	einige Std
3	Mühlmann	$HgCl_2$	blaßrosa	0,5 mg	einige Std
4	Comessati	$HgCl_2$	blaßrosa	0,5 mg	einige Std
5	Ewins	$HgCl_2 + CH_3COONa$	blaßrosa	0,5 mg	einige Std
6	Krauss	$HJO_3 + CHCl_3$	blaßrosa	1,0 mg	einige Std
7	Russmann	$HgCl_2$ + Sulfanilsäure + $KH(JO_3)_2$	blaßgelb	0,1 mg	einige Std
8	Stuber-Russmann-Pröbsting	$HgCl_2$ + Sulfanilsäure + $KH(JO_3)_2$	blaßgelb	0,1 mg	einige Std
9	Viale	$HgCl_2$ + Sulfanilsäure + $KH(JO_3)_2$	blaßgelb	0,1 mg	einige Std
10	Grübler	n NaOH	blaßrosa	1,0 mg	1—2 min
11	Gunn-Harrison	10%iges NaOH	blaß rötlichbraun	1,0 mg	1—2 min
12	Ekkert	10%iges alkoholisches KOH	blaßrosa	1,0 mg	1—2 min
13	Boas	konz. Salzsäure	violett	10,0 mg	einige Std
14	Pellerin	$(CH_3COO)_2Hg + CH_3COONa$	blaßrosa	0,5 mg	8—10 min
15	Ekkert	SeO_2 + konz. H_2SO_4	roter Niederschlag	0,01 mg	dauernd
16	Ekkert	$NaNO_2$	blaßrosa	0,1 mg	1—2 Std
17	Salgó	$K_2Hg(SCN)_4$	intensiv rosarot	0,01 mg	mehr als 24 Std

Die Reagenzien, die mit Adrenalin Rotfärbung geben, enthalten ausnahmslos zweiwertiges Quecksilber. Es scheint deshalb von Interesse zu sein, den Grund der Entstehung der Rotfärbung zu ermitteln. Ich hoffe, darüber in naher Zukunft berichten zu können.

Zusammenfassung.

Dikaliummercuritetrarhodanid gibt mit Adrenalinlösungen je nach deren Konzentration eine rubinrote Färbung bzw. intensive Rosafärbung. 0,01 mg Adrenalin in 1 ml Lösung läßt sich noch deutlich nachweisen. Da das Dikaliummercuritetrarhodanid mit anderen Aminen keine ähnlichen Reaktionen gibt, kann es als das spezifische Reagens auf das Adrenalin angesehen werden.

Die Farbe ändert sich selbst nach 24 Std nicht, weshalb das Reagens auch zur quantitativen (colorimetrischen) Adrenalinbestimmung geeignet zu sein scheint.

Literatur.

[1] Aldrich: Amer. J. Physiol. **5**, 457 (1901); **7**, 359 (1903). — Takamine, J.: Amer. J. Pharm. **73**, 523 (1901). — J. Physiology **29**, 27. — [2] Vulpian, A.: C. R. Acad. Sci. **43**, 663 (1856). — [3] Krukenberg: Virchows Arch. **101**, 542 (1885). — [4] Mühlmann: Münch. med. Wschr. **1896**, 623. — [5] Comessati, G.: Münch. med. Wschr. **1908**, 1926. — Arch. Farmacol. sper. **8**, 159 (1909). – Klin. Wschr. **46**. Nr. 8. — [6] Ewins, A. J.: J. Physiology (Lond.) **40**, 316, 323 (1910); vgl. diese Z. **55**, 173 (1916). — [7] Krauss, L.: Biochem. Z. **22**, 131; vgl. diese Z. **50**, 661 (1911). — [8] Russmann, A.: Klin. Wschr. **1922**, 654. — [9] Stuber, B., A. Russmann u. E. A. Pröbsting: Z. exper. Med. **32**, 448 (1923). — [10] Viale, G.: C. R. Soc. Biol. **110**. 564 (1932). — [11] Grübler: Pharm. Post **1907**, 579. — [12] Gunn, A., and E. F. Harrison: Pharmac. J. [4] **24**, 718 (1907); vgl. diese Z. **50**, 728 (1911). — [13] Ekkert, L.: Pharm. Zentralhalle **1934**, 209. — [14] Boas, K.: Zbl. Physiol. **22**, 825 (1908); durch Chem. Zbl. **80**, I, 1609 (1909). — [15] Pellerin, G.: Bull. Sci. pharmacol. **33**, 202 (1926); durch Chem. Zbl. **98**, I, 331 (1927). — [16] Ekkert, L.: Pharm. Zentralhalle **71**, 417 (1930); vgl. diese Z. **84**, 157 (1931). — [17] Köszegi, D., u. Éva Salgó: diese Z. **130**, 403 (1949/50).

Dr. Éva Salgó, Szeged, Dóm-tér 2/c (Ungarn).

Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg (Direktor: Prof. Dr.-Ing. Jean D'Ans).

Versuch des Nachweises eines polaren Jodpyridinkomplexes mittels Ionenaustauscher.

Von

F. Blasius und U. Wachtel.

(Eingegangen am 11. Dezember 1952.)

Die Additionsverbindung Pyridin-J_2 wurde zuerst von Waentig[1] als amorphes Produkt, später von Carlsohn[2] in Form von Kristallen erhalten. Gleichzeitig gelang diesem auch die Herstellung von Jodpyridinsalzen, wie $J(pyr)NO_3$. Da in diesen Salzen dem Jod auf Grund seines Verhaltens eine positive Ladung im Komplex zugeschrieben werden mußte, war anzunehmen, daß das Jod in der erstgenannten

Additionsverbindung auch eine polare Struktur, $(J^+pyr)J^-$, besitzt. Aus Messungen des Dipolmomentes der Lösung von Jod in Pyridin schlossen SYRKIN u. ANISIMOVA[3] auf das Vorliegen polaren Jods. In neuester Zeit suchen ZINGARO u. Mitarb.[4] den Beweis für eine polare Struktur des Jods in Pyridin dadurch zu erbringen, daß sie die Absorptionsspektren von Jod in Pyridin und von Jodpyridinsalzen vergleichen.

Mit Hilfe von Ionenaustauschern konnten wir nun auf chemischem Wege nachweisen, daß in einer Lösung von Pyridin-J_2 in Methylalkohol tatsächlich teilweise die Verbindung $(J^+pyr)J^-$ vorliegt.

Zur Durchführung der Versuche muß ein zu großer Überschuß an Pyridin nach Möglichkeit vermieden werden, weil nach den Erfahrungen von CARLSOHN[2] (s. S. 43) bei Pyridinüberschuß das positive Jod der Jodpyridinsalze in elementares Jod übergehen soll.

Für unsere Untersuchungen mußte ein Lösungsmittel angewandt werden, in dem einerseits ein Ionenaustausch erfolgt und in dem andererseits die untersuchte Verbindung ohne Zersetzung löslich ist. Äthylalkohol erfüllt die erste Bedingung, jedoch nicht die zweite, wie schon CARLSOHN[2] (s. S. 41) festgestellt hat. Untersuchungen von D. MCINTOSH[5] zeigen ferner, daß absoluter Äthylalkohol gleichfalls eine Additionsverbindung mit Jod eingeht. Nach Beendigung unserer Arbeiten wurde uns eine Arbeit von M. T. KIKINDAI u. M. CASSEL[6] zugänglich, in der die Disproportionierung des Jods in absolut äthylalkoholischer Lösung mittels Ionenaustauscher nachgewiesen wird. Jedoch sind die angeführten Analysenergebnisse nicht befriedigend, da keine äquivalenten Mengen positiver sowie negativer Jod-Ionen ermittelt werden konnten.

Unsere Versuche wurden in einer früher[7] schon beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Länge der Säule betrug 28 cm, ihr Durchmesser 1,5 cm. Sie enthielt etwa 15 g Permutit RS.

Um ein genaues Bild zu erhalten, wurde zunächst das Verhalten des in Methylalkohol gelösten Jods auf dem verwendeten Kationenaustauscher Permutit RS in der H^+-Form sowie des reinen Pyridins als auch eines der von CARLSOHN isolierten Jodpyridinsalze untersucht. Der Austauscher vermag geringe Mengen Jod aus einer methylalkoholischen Lösung aufzunehmen (Tab. 1). Dieses läßt sich mit Salzsäure *nicht* vom Austauscher entfernen. Durch schweflige Säure kann jedoch das elementare Jod als Jodid von der Säule entfernt und als solches in Form von AgJ in stark salpetersaurer Lösung bestimmt werden.

Tabelle 1.

Einwaage J_2 mg	Im Durchlauf J_2 mg	Auf der Säule J_2 mg
149,7	137,5	12,2
142,2	131,2	11,0

Geringe Mengen reinsten Pyridins (von Riedel-de Häen) werden vom Kationenaustauscher in der H^+-Form nicht festgehalten (Tab. 2). Das Pyridin wurde in wäßriger Lösung über den Austauscher gegeben, mit

100 ml destilliertem Wasser nachgespült und im Filtrat das Pyridin mit Reinecke-Säure gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 2.

Einwaage Pyridin mg	Aus dem Filtrat Niederschlag mg	Entsprechend Pyridin mg
57,7	297,3	57,7
76,2	391,0	75,9

Sehr große Mengen Pyridin sollen dagegen mit dem Kationenaustauscher reagieren[8].

Jodpyridinsalze in methylalkoholischer Lösung verhalten sich so, wie es nach unseren Untersuchungen von Salzen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zu erwarten war. Bei Übergabe von Jod$^+$-Dipyridinnitrat, $[J(pyr)_2]NO_3$, das nach der von Carlsohn[2] (S. 15) gegebenen Vorschrift hergestellt und analysiert worden war, in methylalkoholischer Lösung über Permutit RS in der H^+-Form konnte die gebildete Salpetersäure quantitativ mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert werden (Tab. 3).

Tabelle 3.

Einwaage $[J(pyr)_2]NO_3$ mg	Im Filtrat aus titrierter HNO_3 berechnet mg
346,2	344,9
346,2	344,5

Im Filtrat konnte nach den von Carlsohn gegebenen Vorschriften zur Analyse von Jodpyridinsalzen weder Jod noch Pyridin nachgewiesen werden.

Während elementares Jod in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung quantitativ durch Titration mit Thiosulfatlösung erfaßt werden kann, zeigten vergleichende Analysen des Jodpyridins in methylalkoholischer Lösung, daß sich ein Teil des freien Jods der direkten Titration mit Thiosulfat entzieht, eine Tatsache, die schon von Carlsohn[2] (S. 45) beobachtet worden war. Ein Teil des Jods kann demnach nicht mehr in elementarem Zustand vorliegen. Zur Analyse wurde eine gewogene Menge Jod in der stöchiometrischen Menge Pyridin (berechnet auf Pyridin-J_2) gelöst, mit etwa 50 ml Methylalkohol verdünnt und mit 0,01 bzw. 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Einwaage Jod mg	titriert Jod mg
39,9	35,9
72,5	62,0
148,0	131,3

Über das Verhalten von Jodlösung gegenüber stark basischen Anionenaustauschern wird am Schluß der Arbeit kurz berichtet.

Für die folgenden Versuche wurde die angegebene Menge des elementaren Jods in der äquivalenten Menge Pyridin (reinst, Riedel-de Häen) gelöst. Diese tiefbraune methylalkoholische Lösung wurde über die mit Methylalkohol gefüllte Säule von Permutit RS in der H^+-Form gegeben. Das Harz wurde danach solange mit Methylalkohol nachgespült, bis die ausfließende Lösung farblos war. Die Gesamtdauer der Versuche betrug $2^1/_2$ Std. Als Endvolumen lag eine Lösung von 100 ml vor. In einem aliquoten Teil dieser Lösung (50 ml) wurde das elementare Jod durch Titration mit 0,1 n Thiosulfatlösung ermittelt; in der anderen Hälfte wurde das Gesamtjod nach der Methode von WINKLER[9] bestimmt. Die Differenz gibt die Menge der gebildeten (auf die Gesamteinwaage berechnet) Jodid-Ionen wieder:

	Analyse I	Analyse II
Jodeinwaage in mg	151,4	152,9
Gesamtjod nach Durchgabe in mg	126,2	133,5
Freies Jod in mg	116,2	124,5
Jodid-Ionen in mg	10,0	9,0

Die Menge gebildeter Jodid-Ionen muß der gleichen Menge an positivem Jod im Pyridinkomplex entsprechen. Zum Nachweis des positiv geladenen Komplexes wurde der Austauscher mit einem Gemisch von gleichen Teilen 2,5 n Salzsäure und Methylalkohol eluiert, wobei die komplexe Verbindung $(J\ pyr)Cl$, deren Existenz bekannt ist[10], entsteht. Bei dieser Art der Elution wird das an den Austauscher adsorbierte Jod nicht mit entfernt. Das Eluat wurde wieder auf 100 ml aufgefüllt.

In einem aliquoten Teil der Lösung (50 ml) wurde durch Zugabe von Kaliumjodid (p. a., Merck) das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Dabei ergaben sich, auf die Gesamtmenge berechnet, folgende Werte:

	Analyse I	Analyse II
Jod^+ nach Elution	10,0	8,8

Diese Mengen sind den vorher gefundenen Werten an Jodid-Ionen äquivalent. Die Pyridinbestimmung in den anderen 50 ml mit REINECKE-Salz (nach CARLSOHN[2], s. S. 14) ergab, daß auf ein Jod^+ in guter Übereinstimmung je ein Äquivalent Pyridin gefunden worden ist:

	Analyse I	Analyse II
Pyridin gefunden mg	6,1	5,3
Pyridin berechnet mg	6,2	5,4

Das an den Austauscher adsorbierte Jod, das sich als Differenz zwischen der Gesamteinwaage und den angeführten Analysenwerten ergibt (Analyse I 15,2 mg, Analyse II 10,7 mg), wurde nach Elution mit schwefliger Säure wie oben bestimmt. Gefundene Werte: Analyse I 15,0 mg, Analyse II 10,2 mg Jod.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß in einer methylalkoholischen Lösung, die Jod und Pyridin enthält, sich zu einem geringen Teil der Komplex $(J^+pyr)J$ bildet. Das komplexe Kation wird von einem Kationenaustauscher aufgenommen und dadurch analytisch nachweisbar gemacht. Bemerkenswert ist, daß die Komplexbildung durch die Bindung an den Ionenaustauscher nicht weiter begünstigt wird.

Für unsere Untersuchungen sind Anionenaustauscher in der OH^--Form nicht verwendbar, da, wie beobachtet, sowohl aus einer wäßrigen als auch aus einer methyl- oder äthalalkoholischen Lösung das Jod in einer oberen, etwa 3 cm breiten Zone des Harzes festgehalten wird. Eine Disproportionierung des Jods auf dem stark alkalischen Austauscher konnte nicht nachgewiesen werden. Auch auf der Sulfat- und Nitratform des Austauschers (Permutit ES) bleibt das Jod liegen. Quantitative Bestimmungen mit dem Harz (dessen Kapazität 1,4 mval g betrug) ergaben ein außerordentliches Aufnahmevermögen für Jod. Über je 1 g Permutit ES in der OH^--Form wurde eine Lösung von 1 g Jod in Methyl- bzw. Äthylalkohol gegeben. Das durchgelaufene Jod wurde mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert und das auf dem Austauscher festgehaltene Jod nach Lösen mit schwefliger Säure im Filtrat als Silberjodid bestimmt. Die Werte sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Tabelle 4.

Lösungsmittel	Je Gramm Austauscher festgehaltenes Jod mg
Methylalkohol	546,0
Äthylalkohol	663,9

Das auf der Säule gebundene Jod läßt sich nicht mit Neutralsalzlösungen oder mit Alkohol eluieren. Eine Entfernung des festgehaltenen Jods kann, wie auch bei dem Kationenaustauscher, nur nach Reduktion erzielt werden. Das auf dem Austauscher fixierte Jod verhält sich also wie eine feste Jodlösung und kann als solche verwendet werden.

Literatur.

[1] Waentig, P.: Hab.-Schrift Leipzig 1909. — Z. physik. Chem. **68**, 513 (1910). — Beckmann, E., u. P. Waentig: Z. anorg. u. allg. Chem. **67**, 32 (1910). — [2] Carlsohn, H.: Hab.-Schrift Leipzig 1932. — [3] Syrkin, K., u. K. M. Anisimova: Chem. Abstr. **42**, 6593i (1948). — [4] Zingaro, R. A., C. A. van der Werf and J. Kleinberg: J. Amer. chem. Soc. **73**, 88 (1951). — [5] McIntosh, D.: J. Amer. chem. Soc. **32**, 1332 (1910). — [6] Kikindai, M. T., et M. Cassel: C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 1110 (1951). — [7] D'Ans, J.: Chemiker-Ztg. **76**, 811 (1952). — [8] Saunders, L., and R. S. Srivastave: J. chem. Soc. (Lond.) **6**, 2111 (1952). — [9] Winkler, L. W.: Angew. Chem. **28**, 495 (1915); vgl. diese Z. **61**, 68 (1922). — [10] Beilstein: Handb. d. organ. Chem., 4. Aufl., XX, 189.

Prof. Dr.-Ing. J. D'Ans, Berlin-Charlottenburg, Gartenufer 1.

Aus der Physiol.-Chem. Abtlg. des Allg. Krankenhauses St. Georg Hamburg.

Der „Titrierfehler“*.

Von

K. F. Körner.

(Eingegangen am 22. Dezember 1952.)

Es ist mitunter erwünscht, I. die Abhängigkeit des Titrierfehlers von der Normalität sowohl der Analysen- als auch der Titrierlösung zu wissen und II. den Titrierfehler verschiedener Methoden in untereinander vergleichbarer Form darzustellen.

I.

Das Volumen einer zu analysierenden Lösung betrage A ml und habe die Normalität N_a. Diese Analyse werde mit einer Titrierlösung der Normalität N_t titriert. Bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes seien T ml Titrierlösung verbraucht. Es ist evident, daß

$$A \cdot N_a = T \cdot N_t\,, \qquad T = \frac{A \cdot N_a}{N_t} \tag{1}$$

ist.

Bekanntlich ist die Titration beendet, wenn noch ein kleines Volumen Titrierlösung ΔT über den Äquivalenzpunkt hinaus zugesetzt worden ist, z. B. um in der Jodometrie eine gerade eben sichtbare Blaufärbung der Lösung zu erzielen usw. ΔT ist klein im Vergleich zu T, so daß gilt:

$$T + \Delta T \approx T. \tag{2}$$

Definiert man ΔT = Titrierfehler,

so ergibt sich für den in der Praxis interessierenden prozentualen Titrierfehler X:

$$\Delta T : T = X : 100\,, \qquad X = 100\,\frac{\Delta T}{T}\ \% \tag{3}$$

Nun ist offensichtlich ΔT direkt proportional $A + T$, denn je größer das Volumen der austitrierten Analyse $A + T$ ist, um so mehr Tropfen z. B. 0,1 n KJ_3-Lösung müssen hinzugefügt werden, um eine eben sichtbare Blaufärbung zu erzielen. Ferner ist ΔT indirekt proportional N_t, denn je größer die Normalität der KJ_3-Lösung, desto weniger Tropfen erzielen eine eben sichtbare Blaufärbung.

* Die Anführungsstriche sollen andeuten, daß eine allgemein anerkannte Begriffsbestimmung des Titrierfehlers nicht existiert.

Somit gilt:

$$\Delta T = K' \frac{1}{N_t} (A + T). \tag{4}$$

wobei K' die Proportionalitätskonstante sei.

(4) in (3) einsetzen und K statt $100\,K'$ schreiben:

$$X = K \frac{1}{N_t} \frac{A+T}{T} \%. \tag{5}$$

(1) in (5) einsetzen:

$$X = K \frac{N_a + N_t}{N_a \cdot N_t} \%. \tag{6}$$

II.

Soll die allgemeingültige Formel (6) auf einen speziellen Fall angewandt werden, so muß der numerische Betrag von K bestimmt werden. Dies sei an einem Beispiel aus der Potentiometrie gezeigt. NaCl werde mit $AgNO_3$ titriert.

Tab. 1 gibt die Titrationspotentialkurve in der Umgebung des Äquivalenz- oder Umschlagpotentiales 281 mV wieder. In der Spalte „Potentiale" ist jede Zahl größer als die vorhergehende und gibt das neue Potential an, welches nach dem Zusatz von 0,05 ml $2 \cdot 10^{-3}$ n $AgNO_3$ abgelesen wurde. Die versetzten Zahlen geben den absoluten Betrag der Differenz zweier aufeinanderfolgender Potentiale an. Ferner ist das Gesamtvolumen angegeben. Zur Berechnung von K' nach (4) sind somit bekannt: $N_t = 2 \cdot 10^{-3}$, $A + T = 5{,}6$ ml. Es fehlt noch der Zahlenwert für ΔT. Zum besseren Verständnis des Auffindens dieses Wertes seien 2 Bemerkungen vorangesetzt.

Tabelle 1.

Potentiale in mV		Gesamtvolumen in ml
259		5,50
	10	
269		5,55
	12	
281		5,60
	12	
293		5,65
	10	
303		5,70

1. Bei jeder Titration kann man angeben, daß das Äquivalenzpotential innerhalb eines Bereiches B mV liegt, z. B. 281 $\pm$ 3 mV, $B = 6$ mV.

2. Die Titrationspotentialkurve möge über ein kleines Intervall um das Äquivalenzpotential herum als geradlinig betrachtet werden.

Und nun zum Zahlenwert von ΔT: Tab. 1 enthält die Beziehung: „Zusatz von 0,05 ml $2 \cdot 10^{-3}$ n $AgNO_3$ zu 5,6 ml Gesamtvolumen einer austitrierten Probe — d. h. in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpotentiales — bewirkt eine Potentialerhöhung von 12 mV." Nach dem Dreisatz — Geradlinigkeit der Titrationspotentialkurve (Bemerkung 2) — gilt dann: „Zusatz von $0{,}05 \frac{B}{12}$ ml . . . bewirkt . . . Potentialerhöhung von B mV." Diese letzte Beziehung besagt: eine Analyse sei bis zum Erreichen des

Äquivalenzpotentiales austitriert, d. h. der Potentiometerzeiger möge innerhalb B, zwischen 278 –284 mV, B = 6 mV einstehen. Würden nun 0,05 $\frac{B}{12}$ ml Titrierlösung zugesetzt, so würde der Potentiometerzeiger auf jeden Fall außerhalb B, über 284 mV anzeigen. Würden in Gedanken 0,05 $\frac{B}{12}$ ml Titrierlösung entzogen, so würde der Potentiometerzeiger gleichfalls außerhalb B, unterhalb 278 mV anzeigen. Es ist also offensichtlich der maximale Titrierfehler

$$|T| = \pm 0{,}05 \frac{B}{12} \text{ ml } 2 \cdot 10^{-3} \text{ n } AgNO_3$$

somit $$K' = + 0{,}05 \frac{B}{12} \frac{2 \cdot 10^{-3}}{5{,}6} = + \frac{B}{12} 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

und der maximale prozentuale Titrierfehler

$$X = \pm \frac{B}{12} 1{,}8 \cdot 10^{-3} \frac{N_a + N_t}{N_a \cdot N_t} \%.$$

Zur Schreibweise von K: $\frac{1}{12}$ sollte unverändert belassen werden und die Division besser nicht ausgeführt werden, um anzudeuten, daß ein Intervall von 12 mV symmetrisch um das Äquivalenzpotential herum als geradlinig betrachtet wurde. B darf natürlich nie größer als dieses Intervall gewählt werden. In der Potentiometrie ist K ein objektives Maß für die Genauigkeit einer Titrationsmethode. Aus den Daten einer einzigen Titration läßt sich K zumindest angenähert ermitteln, wie im Beispiel dargelegt wurde. Ist es berechtigt, K möglichst genau zu bestimmen, z. B. um den Fehler einer stets gleichförmig ablaufenden Serientitration genau zu erfassen, so muß der Quotient $\frac{B}{12}$ des obigen Beispieles zu Eins werden, d. h. das „als geradlinig betrachtete Intervall der Titrationspotentialkurve um das Äquivalenzpotential herum“ wird gleich dem a priori gegebenen B gewählt; oder mit anderen Worten: die Größe des Titrierlösungszusatzes in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpotentials wird so lange variiert, bis der dadurch bewirkte Potentialzuwachs gerade gleich dem a priori gegebenen B ist.

Auf Titrationen mit Farbumschlag ist obiger Gedankengang sinngemäß anwendbar. So bewirkt der Zusatz von 0,2 – 0,3 ml 10^{-2} n $KMnO_4$ zu 200 ml H_2O eine eben wahrnehmbare bis deutlich sichtbare Rosafärbung.

Einsetzen dieser Größen in (4):

$$0{,}2 \text{ bis } 0{,}3 = K' \frac{1}{10^{-2}} 200, \qquad K' = (1 \text{ bis } 1{,}5)\, 10^{-5}$$

$$X = (1 \text{ bis } 1{,}5)\, 10^{-3} \frac{N_a + N_t}{N_a \cdot N_t} \%.$$

Natürlich ist diese Aussage wie jede Farberkennung mehr oder minder subjektiv und abhängig von der Art der Beleuchtung, Form des Gefäßes usw., welcher Tatsache man durch obige Schreibweise (. . . bis . . .) Rechnung tragen kann.

Arzt und Dipl.-Chem. K. F. Körner,
Hamburg, Allgem. Krankenhaus St. Georg.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Fluorimetrische Bestimmungen. H. Braunsberg und S. B. Osborn[1] geben zunächst eine Übersicht über die bekannten Faktoren, welche beachtet werden müssen, damit bei fluorimetrischen Bestimmungen die größtmögliche Empfindlichkeit erreicht wird: Lichtabsorption der fluorescierenden Verbindung, Helligkeit der Lichtquelle, genügende Empfindlichkeit der Photozellenanordnung, Eliminierung des Einflusses von p_H-Änderungen, ferner von Löschern und lichtabsorbierenden Verunreinigungen. Zur besseren Ausnützung des erregenden Lichtes wird entweder teilweise Verspiegelung der Küvetten mit Silber oder Benützung der Totalreflexion in einem prismatischen Trog von der Form eines gleichschenkelig-rechtwinkeligen Dreiecks vorgeschlagen, an dessen einer Kathete die Photozelle angebracht und deren andere Kathete ebenfalls verspiegelt ist. Hierdurch lassen sich, wie die Rechnung zeigt, Erhöhungen der Fluorescenzintensität auf das 4—8fache erreichen. Es wurde ein Hilger-Photozellen-Photometer benützt. Meßdaten werden nicht mitgeteilt. J. Eisenbrand.

Eine Apparatur zur Ausführung von Mikrotitrationen bei Anwendung von Fluorescenzindicatoren beschreibt L. Deibner[2]. Wesentliche Teile der Apparatur sind ein Ventilator, der die von einer Quecksilberdampflampe durchstrahlte Probelösung mit Luft kühlt und dadurch auf Zimmertemperatur hält, und die Mikrobürette, deren Scala mit einem fluorescierenden Anstrich versehen ist und durch UV-Licht sichtbar gemacht wird, so daß die Ablesungen auch im Dunkeln gemacht werden können. Einzelheiten in der Originalarbeit. R. Lang.

Ein verbessertes photoelektrisches Fluorometer wird von W. C. Alford und J. H. Daniel[3] beschrieben. Es soll sich durch besondere Empfindlichkeit, Stabilität und Vielseitigkeit in der Anwendbarkeit für quantitative Messungen auszeichnen. Es besteht im wesentlichen aus einer Vakuum-Photozelle, die über einen Elektrometerröhren-Stromverstärker in einer Nullmethode arbeitet. Die Fluorescenzhelligkeit der zu untersuchenden Lösung, die durch eine Hg-Lampe erregt wird, wird mit einer Standardlösung verglichen. Das Gerät ist aus einfachen gebräuchlichen Bauteilen zusammengesetzt, so daß die Baukosten relativ niedrig sind.
J. van Calker.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 84 (1952). Univ. Coll. Hosp. Medical School, London.

[2] Chim. anal. **33**, 346 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1130 (1951). Nation. Inst. of Health, Bethesda Md.

In der Reihe ihrer Arbeiten über Präzisionscolorimetrie[1] untersuchen C. F. Hiskey und D. Firestone[2] die Genauigkeit spektrophotometrischer Analysen von Gemischen. Die Verfasser behandeln ausführlich Zweistoffsysteme. Wenn sich die Absorptionsmaxima der beiden Stoffe nicht oder nur wenig überlappen, dann mißt man die Absorption des Stoffgemisches besser gegen Standardlösungen der einzelnen Stoffe (relative Methode)[1] als gegen das reine Lösungsmittel (absolute Methode)[1], weil der relative Fehler dann kleiner wird. Für Zweistoffsysteme gelten die Gleichungen

$$a'_x c_x + a'_y c_y = a'_x c^s_x + \log (I_x/I_{misch})$$
$$a''_x c_x + a''_y c_y = a''_y c^s_y + \log (I_y/I_{misch}).$$

Hierin bedeuten c_x und c_y die Konzentrationen der zu bestimmenden Stoffe x und y, c^s_x und c^s_y die Konzentrationen von x und y in den beiden Standardlösungen, a'_x und a'_y die Extinktionskoeffizienten von x und y bei der Wellenlänge λ', bei der das Absorptionsmaximum von x liegt, a''_x und a''_y die Extinktionskoeffizienten von x und y bei der Wellenlänge λ'', bei der das Absorptionsmaximum von y liegt und $\log (I_x/I_{misch})$ bzw. $\log (I_y/I_{misch})$ die Differenzen der Extinktionen zwischen den Standardlösungen und der Probelösung. Die Diskussion der Gleichungen führt zu folgenden Richtlinien für das praktische Arbeiten: 1. Die Extinktion der Probelösung soll möglichst groß sein. 2. Die Konzentration der Standardlösungen soll so gewählt werden, daß $\log (I/I_{misch})$ möglichst nahe bei Null liegt, keinesfalls aber größer als 0,2—0,3 ist. 3. Das Verhältnis der Extinktionen soll genau bestimmt werden. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses werden drei Wege angegeben. Bei Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes sind die Extinktionskoeffizienten der Kurve zu entnehmen, die diese Koeffizienten als Funktion der Konzentration darstellt.

Die Verfasser zeigen die größere Genauigkeit der relativen Methode an Hand der Analyse von Mischungen aus Permanganat- und Dichromatlösungen. Auf die Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen angewendet, zeigt die relative Methode relative Fehler von 0,59% für Mangan und 0,73% für Chrom. Die absolute Methode gibt dagegen weit größere relative Fehler, nämlich 2,3% für Mangan und 2,5% für Chrom. R. Lang.

Ein Spektrophotometer für die colorimetrische Analyse im monochromatischen Licht beschreibt M. Jean[3]. Die mit Hilfe dieses Apparates nach bekannten Methoden ausgeführten Bestimmungen von Mn, Si, P, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ti, V und Pb in Eisen und Stahl werden sehr ausführlich dargelegt. R. Lang.

Ein Capillar-Colorimeter[4], das sich wegen seiner großen Schichtdicke zur quantitativen Bestimmung kleinster Substanzmengen bei papierchromatographischen Analysen eignet, wird von G. Gorbach[5] beschrieben. Die Abb. 1 (S. 116) gibt das capillare Meßrohr schematisch wieder.

Das etwa 150 mm lange Meßrohr besitzt eine 100teilige Skala und wird mit einer Mikromembranpumpe gefüllt. Diese besteht aus einem Bügel, mit dessen Mikrometerschraube und Metallplättchen ein Gummisauger gequetscht und dadurch die Luft ausgetrieben wird. Bei Lockerung der Mikrometerschraube nimmt der Sauger allmählich die ursprüngliche Gestalt an, so daß die Probe bzw. die Standardlösung luftblasenfrei eingesaugt werden kann. Auf die gleiche Art können verschiedene

[1] Vgl. C. F. Hiskey und J. G. Young, Analyt. Chemistry **23**, 1196 (1951); vgl. diese Z. **136**, 37 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 342 (1952). Polytechnic Inst., Brooklyn, N. Y.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 157 (1952).

[4] Zu beziehen bei Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

[5] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 204 (1952).

Schichtdicken eingestellt werden, wobei die Flüssigkeit in das hintere Vorratsgefäß gezogen oder in das Meßrohr herabgelassen wird. Die beiden Capillarrohre werden in einen mit 6fach vergrößernder Lupe versehenen, innen geschwärzten Capillarrohrträger eingeschoben, der seinerseits an einem Stativ drehbar angeordnet ist (vgl. Abb. 2).

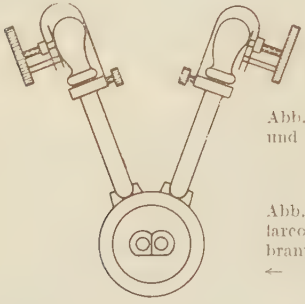


Abb. 1. Colorimeter mit Lupe und eingeschobenen Capillarröhren nach Gorbach.

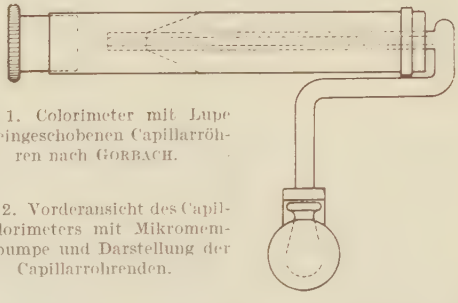


Abb. 2. Vorderansicht des Capillarcolorimeters mit Mikromembranpumpe und Darstellung der ← Capillarrohrenden.

Durch Anschleifen der beiden Capillarrohre an den sich gegenseitig berührenden Enden und durch einen im Rohr angebrachten Führungsschlitten werden die kreisrunden Lumina so nahe aneinander gebracht, daß ein Farbvergleich ohne weitere optische Einstellung leicht möglich ist. Als Beleuchtung dient Tageslicht. Die Schichtdicken der Probelösung und der Standardlösung sollen möglichst gleich sein. Zur Füllung der Capillaren ist höchstens 1 ml Flüssigkeit erforderlich. Die Beleganalysen weisen einen durchschnittlichen Fehler von 5% auf. H. Sperlich.

Filterkombinationen zur Isolierung der Linien der Quecksilberdampflampe. J. W. Nicholas und F. F. Pollak[1] weisen darauf hin, daß die von ihnen in einer früheren Veröffentlichung[2] empfohlenen Filterkombinationen zum Teil überholt sind. Sie haben deshalb alle Filterkombinationen neu errechnet und spektrographisch geprüft. Es gelang ihnen mit Hilfe von neuem Material gleichwertige bzw. bessere Kombinationen für die einzelnen Quecksilberlinien zusammenzustellen. Von diesen Filterkombinationen werden Durchlässigkeitswerte, insbesondere auch die meist geringe Durchlässigkeit für Ultrarot mitgeteilt; sie sind vorzugsweise für absorptionsspektrometrische Messungen, d. h. für den Gebrauch in empfindlichen Colorimetern bestimmt. W. Schuhknecht.

Zwei Methoden zur schnellen quantitativen Analyse von Kristallpulvern mittels Röntgenstrahlen beschreiben W. Hughes und H. Smith[3]. Die Verfahren wurden hauptsächlich ausgearbeitet, um die Anteile an *Anatas und Rutil in Titandioxyd-Pigmenten* zu bestimmen. Beide Methoden beruhen im Prinzip darauf, daß Pulverdiagramme von dem zu analysierenden Material aufgenommen werden und daß man die Intensitäten von zwei passend gewählten Interferenzlinien mißt, von welchen die eine dem Anatas, die andere dem Rutil angehört. Die Methoden unterscheiden sich durch die Art der Messung. Sie erfolgt in einem Falle durch photographische Aufnahme des Spektrums und visueller oder photometrischer Intensitätsmessung der Linien auf dem Film, im anderen Falle wird ohne photographische Aufnahme unmittelbar mit Hilfe des Geiger-Zählers gemessen. Als Aufnahmegerät für das erste Verfahren kann die Debye-Scherrer-Kamera dienen, die aber

[1] Analyst (Lond.) **77**, 49 (1952). Silver End, Witham, Essex.

[2] Analyst (Lond.) **75**, 662 (1950); vgl. diese Z. **136**, 352 (1952).

[3] Analyst (Lond.) **77**, 179 (1952). Brit. Titan Prod. Co., Ltd., Billingham, Co. Durham.

eine sorgfältige Vorbereitung der Probe und verhältnismäßig lange Expositionsdauer (etwa 30 min) erfordert. Die Verfasser ziehen deshalb die Dünnschicht-Pulvermethode von J. C. M. BRENTANO[1] vor und konstruierten für den speziellen Zweck der Anatas-Rutiluntersuchung ein besonders vereinfachtes Aufnahmegerät, mit welchem nur der enge Ausschnitt des Spektrums photographisch aufgenommen wird, in dem die für den Intensitätsvergleich geeigneten Linien liegen. Es gelingt in synthetischen Mischungen von Rutil und Anatas die beiden Bestandteile mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2,5% wiederzufinden. Die Belichtungszeit ist gegenüber einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme auf den zehnten Teil (3 min) herabgesetzt. — Für die Messungen mit dem GEIGER-Zähler wird ein von J. BLEEKSMA, G. KLOOS und H. J. DI GIOVANNI[2] beschriebenes Instrument verwendet, das ebenfalls auf Dünnschicht-Reflexions-Streuung beruht. Ein komplettes Gerät wird von der North-American-Philips-Co. als Norelco GEIGER-Zähler-Röntgenstrahlen-Spektrometer geliefert. Die ganze Bestimmung dauert etwa 7 min. Die Genauigkeit ist besser als $\pm$ 1%. POHL.

Das Dead-stop-Verfahren[3] der Endpunktbestimmung bei Titrationen ist nach H. L. KIES[4] entgegen der bisherigen Annahme auch dann anwendbar, wenn zwei reversible Redox-Systeme vorliegen. Dies wird an Hand der Titration von Jodid gezeigt, die in Gegenwart eines großen Bromidüberschusses mit Bromwasser oder mit Bromat in saurer Lösung vorgenommen wurde. Der durch das Diagramm scharf angezeigte Äquivalenzpunkt entspricht dem Ablauf der reversiblen Reaktion $J^- + Br_3^- \rightleftharpoons J Br_2^- + Br^-$. R. LANG.

Zur Berechnung des p_H-Wertes wendet D. D. DE FORD[5] die BRÖNSTEDsche Theorie an. Sie erlaubt die Ableitung einer einzigen allgemeinen Gleichung, wenn erstens 2 *un*abhängige Säure-Base-Paare in einem System vorliegen, welches ein amphiprotisches Lösungsmittel enthält, das in dem einen Paar als Säure, im anderen als Base wirkt. Ebenso gilt diese Möglichkeit auch für 2 *ab*hängige Säure-Base-Paare mit *einem* gemeinsamen Ampholyten. R. LANG.

Über die Genauigkeit mikroanalytischer Methoden stellte W. KIRSTEN[6] kritische Betrachtungen an. Er weist darauf hin, daß die Genauigkeit auf verschiedene Weise berechnet und oft zu hoch angegeben wird. Am besten zur Kennzeichnung der Genauigkeit sind die Standardabweichung σ und der mittlere Fehler η geeignet. Bei Wiedergabe von Analysenergebnissen werden oft schlechte Werte, die zur Charakterisierung der Methode ebenfalls notwendig sind, nicht mitgeteilt, wodurch ein falsches Bild entsteht. Die Fehlerquellen sind häufiger in den Methoden zu finden, als in der Arbeit des Analytikers. Bei Beschreibung der Methoden sollten immer genaue und zuverlässige Angaben über die erzielbare Genauigkeit gemacht werden.
H. FREYTAG.

Als Redoxindicator ist nach M. LEDERER und F. L. WARD[7] nur die Orthosäure von den *drei Tolylanthranilsäuren* brauchbar. Ihre Oxydation verläuft reversibel und das purpurrote Oxydationsprodukt ist verhältnismäßig beständig. Das

[1] Z. Physik **70**, 74 (1931).
[2] Philips Tech. Rev. **10**, 1 (1948).
[3] FOULK, C. W., und A. T. BAWDEN, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 190 (1952). Techn. Hochschule Delft.
[5] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 345, 352 (1951).
[6] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 489 (1951). Univ. Uppsala (Schweden).
[7] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 1 (1952). Newcastle Techn. Coll., Newcastle, N.S.W. (Australia).

Umschlagspotential wurde zu etwa 1,11 Volt in m Schwefelsäure ermittelt. Die Metasäure schlägt bei einem niedrigeren Potential nach Blau um, doch verschwindet die Farbe beinahe gleich wieder. Die Parasäure zeigt bei der Oxydation keine Farbänderung und ist daher ungeeignet. R. Lang.

Die Anwendbarkeit der Trioxalatkomplexe als Reagenzien für den mikroskopischen Nachweis von Kationen wurde von J. C. Ryan, L. K. Yanowski und M. Cefola[1] geprüft. Die Versuche erstreckten sich auf die Verbindungen $K_3[Me^{III}(C_2O_4)_3]$. $3H_2O$ (Me^{III} = Fe, Al, Cr oder Co), deren gesättigte Lösungen mit 32 verschiedenen Kationen nach der Tropfenmethode von Chamot und Mason[2] behandelt wurden. Nur in 7 Fällen ergaben sich charakteristische Erscheinungsformen, von denen wiederum nur der Kobaltnachweis mit Trioxalatoferrat(III) für die Verwendung in Frage kommt, da er genügend empfindlich ist (Grenzkonzentration 1:13000) und von Nickel nicht gestört wird. Wegen der Lichtempfindlichkeit sind die Reagenslösungen kurz vor Gebrauch frisch herzustellen. H. Zellner.

Über Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrisches Reagens haben R. Belcher und T. S. West[3] in einer Reihe von Veröffentlichungen berichtet. In der vorliegenden Abhandlung[4] beschreiben sie die Bestimmung von *Hydroxylamin* und *Nitrat*. Versuche, auf der gleichen Basis eine Methode zur Bestimmung von Hydrochinon und Hydrazin auszuarbeiten, scheiterten.

Bestimmung von Hydroxylamin: In einem Erlenmeyerkolben gibt man zu der Hydroxylaminhydrochlorid enthaltenden Lösung (entsprechend etwa 5—25 ml einer 0,1 n Lösung) einen abgemessenen Überschuß (10—30 ml) einer 0,1 m Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat in 1 n Schwefelsäure. Nach 3—5 min vorsichtigem Kochen werden 100 ml 1 n Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung wird unter der Wasserleitung abgekühlt. Nach Zugabe eines Überschusses 40%iger NH_4SCN-Lösung (10—15 ml sind ausreichend für 10—30 ml Eisen(III)-Lösung) wird die Lösung mit 0,1 m $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung titriert bis die tiefrote Farbe anfängt zu verblassen. Nun erfolgt der Zusatz bis zum Erreichen des Endpunktes nur noch tropfenweise, wobei jedesmal gut geschüttelt und bis 15 sec gewartet wird.

Der Wirkungswert der Ferriammoniumsulfatlösung gegen die Quecksilber(I)-nitratlösung wird unter den gleichen Bedingungen festgestellt. Aus der Differenz der beiden Titrationen wird dann der Gehalt an Hydroxylamin berechnet. Der Fehler beträgt maximal ± 0,3%.

Nitratbestimmung: Die Nitrat enthaltende Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit einem Überschuß an Ferroammonsulfatlösung (0,1 n in 50%iger Schwefelsäure, enthaltend 20 g Natriumchlorid je Liter) und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach vorsichtigem Kochen (3 min) wird unter der Wasserleitung abgekühlt, mit 5 n Natronlauge nahezu neutralisiert und mit 20 bis 50 ml 40%iger Ammoniumthiocyanatlösung versetzt. Man titriert nun mit 0,1 m Quecksilber(I)-nitratlösung wie oben beschrieben. Da der hohe Säuregrad der Lösung die Titration ungünstig beeinflußt, beträgt die Genauigkeit der Ergebnisse nur etwa 1%. H. Schmidt.

---

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 466 (1951); Fordham Univ., New York 58, N. Y.

[2] Handbook of chemical microscopy, Vol. II, John Wiley & Sons, New York 1931.

[3] Vgl. diese Z. **137**, 129 (1952).

[4] Belcher, R., und T. S. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 546 (1951). Univ. Birmingham.

F. Burriel-Marti, F. Lucena-Conde und S. Martín-Arenas[1] gründeten auf die *Reaktion zwischen Quecksilber(I) und Eisen(III)-salz in Gegenwart von Rhodanid* eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers. In Fortführung dieser Versuche berichten F. Burriel-Marti und F. Lucena-Conde[2] nun über die *Bestimmung des Kupfers* nach dem Quecksilber(I)-nitratverfahren. Die Arbeitsweise stimmt fast vollständig mit der von R. Belcher und T. S. West[3] beschriebenen Kupferbestimmung überein. E. Baertich.

Über neue Amide der Thioglykolsäure und ihre analytische Verwendung berichten F. Buscarons und F. Capitán[4]. Die Verf. führen ihre Arbeiten[5] über das *p-Thioacetylamino-acetylaminobenzol*, ein neues Amid der Thioglykolsäure, fort und beschreiben eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode von *Ag* und Hg^{II} sowie maßanalytische Verfahren zur Bestimmung von *Ag*, *Cu* und Hg^{II}. Zur gravimetrischen Bestimmung von Silber oder Quecksilber(II) fällt man in der Hitze in einem Volumen von 200 ml mit einem kleinen Überschuß an Reagenslösung (2 g Reagens in 200 ml Eisessig bei etwa 40° C gelöst), die man aus einer Bürette zufließen läßt. Der nach 15 min Wartezeit abfiltrierte Niederschlag wird bei 100—110° C getrocknet und gewogen. Die Fehlergrenzen für die beiden Analysenmethoden liegen bei etwa 0,30%. Für die volumetrische Bestimmung von Hg^{II} bringt man den wie oben gefällten Niederschlag vom Filter quantitativ in einen Kolben von 200 ml Inhalt, fügt 50 ml Eisessig, 5 ml 5 n Schwefelsäure und 0,1 g KJ hinzu, wobei sich der Niederschlag erst bei Zugabe von KJ vollständig löst. Dann wird ein Überschuß von 0,02 n J_2-Lösung zugegeben, man läßt 15 min im Dunkeln stehen und titriert den Joduberschuß mit 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. In gleicher Weise wird die volumetrische Bestimmung von Ag und Cu durchgeführt. 1 ml 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,002005 g Hg, 0,002158 g Ag bzw. 0,001272 g Cu. E. Baertich.

Über Anwendungen von Gossypol als Reagens in der anorganischen Analyse stellte A. Vioque-Pizarro[6, 7] neue Versuche an, nachdem P. W. West und L. J. Conrad[8] das Reagens bereits zum spezifischen Nachweis des dreiwertigen Antimons empfohlen hatten. Nach Vioque-Pizarro eignet sich das Reagens auch zum Nachweis von *vierwertigem Zinn* und von *sechswertigem Molybdän*. - Zum *Zinn (IV)-Nachweis*[6] setzt man einem Tropfen der 0,4 n—1 n (am besten 0,7 n) salzsauren Zinn(IV)-Lösung in einem Mikroreagensglas so lange tropfenweise 0,1%ige alkoholische oder acetonische Reagenslösung zu, bis sich das zunächst ausfallende Gossypol in den steigenden Alkoholgehalt der Lösung wieder löst. Man erhitzt langsam zum Sieden, läßt abkühlen und fügt dann der rot gewordenen Lösung tropfenweise Wasser zu. Es scheiden sich rote Niederschlagsflocken ab, die an den Aluminiumlack mit Aluminon erinnern. — 0,3 μg Zinn können noch bei der Verdünnungsgrenze 10^{-5} erkannt werden. Von den gewöhnlich vorkommenden Kationen stören nur Sb^{3+} und Fe^{3+}, die man am besten aus der Lösung entfernt, indem man Sb^{3+} zunächst zu Sb^{5+} oxydiert und dann gemeinsam mit Fe^{3+} aus der 5—6 n salzsauren

[1] An. Real Soc. espan. Fisic. Quim. Ser. B. **46**, 169 (1950); vgl. diese Z. **135**, 373 (1952).

[2] An. Real Soc. espan. Fisic. Quim. Ser. B. **47**, 257 (1951). Univ. Madrid u. Consenjo Super. de Investig. Cientif.

[3] Anal. chim. Acta **5**, 346 (1951); vgl. diese Z. **137**, 131 (1952).

[4] An. Soc. espan. Fisic. Quim. Ser. B, **46**, 569 (1950). Inst. „Alonso Barba", Univ. Barcelona.

[5] Buscarons, F., u. F. Capitán: An. Soc. espan. Fisic. Quim., Ser. B, **45**, 413 (1949); **46**, 453 (1950); vgl. diese Z. **135**, 211 (1952).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 529 (1951). Univ. Sevilla (Spanien).

[7] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 105 (1952).

[8] Analyt. Chemistry **22**, 1336 (1950); vgl. diese Z. **134**, 221 (1951/52).

Lösung mit Äthyläther ausschüttelt. Antimon allein kann auch durch Reduktion mit Zn—Pt aus salzsaurer Lösung entfernt werden. Sn^{2+} muß dann mit Nitrit zu Sn^{4+} rückoxydiert werden. Die Störungen durch Anionen können bei F^- durch Zugabe von Borsäure, bei JO_3^- und BrO_3^- durch Reduktion mit Sulfit (darauf folgende Behandlung mit Nitrit und Ausschütteln des Jods mit Äther), bei $Cr_2O_7^{2-}$ durch Reduktion mit Äthanol-Salzsäure, bei MnO_4^- durch Reduktion mit H_2O_2, bei Oxalat durch Oxydation mit Permanganat beseitigt werden. Störend wirken auf jeden Fall MoO_4^{2-} in jedem Verhältnis, $Fe(CN)_6^{4-}$ (Grenzverhältnis 1:1), PO_4^{3-} (1:10), $Fe(CN)_6^{3-}$ (1:100) und Tartrat (1:1000).

Der Molybdän-Nachweis[1] erfolgt durch Vermischen eines Tropfens einer 5—11 n, am besten 8 n, salpetersauren Molybdän(VI)-Lösung mit einem Tropfen der 0,1%igen alkoholischen oder acetonischen Gossypollösung. Die Reaktion kann auf der Tüpfelplatte, besser aber auf Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 589 Weißband) ausgeführt werden. Die Erfassungsgrenze ist 0,1 μg Mo^{6+} bei einer Verdünnung von $10^{-5,48}$. — Der Molybdännachweis gelingt noch (mit etwas verminderter Empfindlichkeit) neben der 1000fachen Menge Sn^{4+}, wenn man in 8 n HNO_3 mit KCl sättigt, denn in 8 n saurer Lösung tritt $SnCl_6^{2-}$ auf. Antimon(III) stört nicht, da es unter den Versuchsbedingungen fünfwertig wird. WO_4^{2-} stört nicht, da sich in 8 n HNO_3 unlösliches WO_3 bildet. Fe^{3+} stört nicht bis zu einem Verhältnis 1:100. Liegt das Eisen in größerer Konzentration (z. B. *im Stahl*) vor, dann kann es durch eine einfache Papierchromatographie abgetrennt werden: Man versieht Filtrierpapierstreifen (8 × 1 cm) an einer Seite mit einem Pinselstrich Probelösung, taucht dieses Ende in 8 n HNO_3, besprüht nach 5 min (Flüssigkeit ist etwa 6 cm hoch gestiegen) das Papier mit Reagenslösung und trocknet bei 60° C. Das Chromatogramm zeigt eine 1—2 cm breite olivgrüne Zone des schneller gewanderten Fe^{3+} und eine zweite gleichgroße, rot oder orangefarbene von Mo^{6+} etwa 3 cm vom unteren Rand entfernt. — Bei Gegenwart von H_2O_2 bleibt der Mo^{6+}-Nachweis mit Gossypol aus, da Maskierung eintritt. Entmaskierung kann mit $NaNO_2$ oder Na_2SO_3 erreicht werden. Phosphate setzen schon im Verhältnis 1:100 die Empfindlichkeit herab. Von weiteren Ionen bewirken Störungen: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} (Grenzverhältnis 1:10000). (Nach Reaktion 2 Tropfen Wasser zugeben, die diese farbigen Ionen auswaschen); ClO_3^- (1:3000); VO_3^-, F^-, CNS^-, $C_2O_4^{2-}$ (1:1000); BrO_3^- (1:800); JO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ (1:400); MnO_4^- (1:200); $Fe(CN)_6^{3-}$ (1:100). Alle übrigen gebräuchlichen Kationen und Anionen stören den Nachweis nicht.

K. Brodersen.

Über die Anwendbarkeit der Jod-Azid-Reaktion[2] zum qualitativen Nachweis schwefelhaltiger Verbindungen stellten W. Awe und Elfriede Natjocks[3] neue Untersuchungen an. Sie ergaben, daß außer den HS^- und S^{2-} abspaltenden anorganischen Salzen und organischen Verbindungen mit —C—SH-, >C=S- oder

-Gruppen auch aromatische Verbindungen mit ringförmig gebundenem Schwefel die Jod-Azid-Reaktion katalytisch beschleunigen. Dies gilt insbesondere für wasserlösliche aromatische Verbindungen mit zweibindigem Schwefel, z. B. für Vitamin B_1 (Aneurin) und für Sulfonamide der Sulfathiazolreihe. Viele andere schwefelhaltige Heterocyklen, außerdem Thioäther, wirken auch

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 105 (1952).

[2] Vgl. u. a. F. Feigl, diese Z. **74**, 376 (1928); Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig 1938; vgl. auch diese Z. **137**, 457 (1953).

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 574 (1951). Techn. Hochschule Braunschweig.

deutlich beschleunigend auf die Reaktion, doch erfordert die Feststellung der Katalysatorwirkung in diesen Fällen lange, mitunter auf 24 Std ausgedehnte Beobachtungszeit und die parallele Durchführung von Blindversuchen. Man gibt zu 2 ml 0,003 n Jodlösung einige Tropfen Stärkelösung, etwa 0,1 g Natriumazid und etwa 0,05 g der zu prüfenden Substanz soweit möglich in wäßriger Lösung. Beobachtet werden die Aufhellung der blauen Lösung und das Auftreten von Stickstoffbläschen am Rande des Reagierrohres. A. Herrmann.

Ein Verfahren zur qualitativen und halbquantitativen Analyse der Erdalkali- und Alkaligruppe der Metalle wird von Christina C. Miller und R. J. Magee[1] beschrieben. Die Kationen sollen als Chloride vorliegen und in 0,4 ml Lösung sollen höchstens 20 mg der Kationen enthalten sein. Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein. Für den Nachweis von Sr, K, Rb, Cs, Na, Li dient das von den Verfassern[2] früher angegebene papierchromatographische Verfahren. Die Abschätzung der Mengen erfolgt durch Vergleich der Chromatogramme mit gleichartig hergestellten Streifen von Standardlösungen. Für den Nachweis und die Bestimmung der restlichen Metalle (Ba, Mg, Ca) und für die direkte Erfassung von Cäsium wird die folgende Arbeitsweise vorgeschlagen:

Barium: Man versetzt 0,02 ml Lösung in einem spitz auslaufenden Zentrifugenglas mit 0,02 ml 2 n Essigsäure und 0,04 ml 3 n Ammoniumacetatlösung, erhitzt zum Sieden und trägt langsam unter Rühren 0,01 ml 1,5 m Kaliumchromatlösung ein. Ein gelber Niederschlag zeigt Ba an. Nach nochmaligem Erhitzen, Abkühlen und Zentrifugieren wird die Menge des Niederschlages bestimmt. In einem Endvolumen von ca. 0,1 ml sollen 0,005—1 mg Ba vorliegen. Auf eventuell vorhandenes Sr wird geprüft, indem man etwas Chromatniederschlag in HCl löst, zur Trockne eindampft und zur neutralen Lösung des Rückstandes Natriumrhodizonat zusetzt. Bei Behandlung mit 2 n Salzsäure wird Bariumrhodizonat zum Teil in einen charakteristischen karminroten Niederschlag umgewandelt, während Strontiumrhodizonat ohne Farbwechsel gelöst wird. — *Magnesium:* Zu 0,005 ml Lösung gibt man in einem 1 ml Zentrifugenglas 0,05 ml 2 n Salzsäure, 0,15 ml 0,4 m $CaCl_2$-Lösung, 0,05—0,2 ml 0,1%iger p-Nitrobenzolazoresorcinlösung in 50%igem Äthanol und nach Durchmischen 0,15 ml 2 n Natronlauge. Nach erneutem Umrühren wird zentrifugiert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Eine Blaufärbung im Niederschlag zeigt Mg an. Verglichen wird mit einem Blindversuch und mit Niederschlägen, deren Gehalt an Mg bekannt ist und die in Anwesenheit der gleichen Menge $CaCl_2$-Lösung erzeugt worden. Durch den Zusatz der $CaCl_2$-Lösung zu den zu vergleichenden Lösungen erzielt man einen mengenmäßig fast konstanten Niederschlag, der einen guten Farbvergleich gestattet. Man kann auf diese Art 1 μg Mg neben 250 μg irgend eines anderen Erdalkali- oder Alkalimetalls nachweisen und bestimmen. — *Cäsium:* Man verdampft 0,1 ml Lösung in einem 2—3 ml Zentrifugenglas durch Warmluft zur Trockne, kühlt und löst den Rückstand in 0,025 ml Wasser. Nun läßt man langsam an der Seite des Gefäßes zunächst 0,05 ml Kaliumtetrajodbismutatlösung (25 ml Eisessig werden langsam zu einer Suspension von 1 g Wismutoxyd in 10 ml gesättigter Kaliumjodidlösung zugesetzt) zulaufen und nach Zufügen von 0,025 ml Wasser weitere Reagenslösung bis zur vollständigen Ausfällung. Ein ziegelroter kristalliner Niederschlag zeigt Cs an. Auf diese Weise sind 5 μg Cs in Gegenwart von 500 μg Rb und K nachzuweisen. — *Calcium:* Man bringt 0,1 ml Lösung in einem 2—3 ml Zentrifugenglas im Luftstrom bei 120—140° C zur Trockne, setzt 0,1 ml HNO_3 (D 1,42) zu und dampft erneut ein. Nach Zerkleinern des Rückstandes gibt man 0,15 ml HNO_3 zu, erhitzt zum Sieden, läßt abkühlen, zentrifugiert und wiederholt.

[1] J. Chem. Soc. (London) **1951**, 3188. Kings Buildings, Edinburgh.

[2] J. Chem. Soc. (London) **1951**, 3183; vgl. diese Z. **137**, 38 (1952).

wenn notwendig, die Extraktion. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit 0,08 ml Wasser und 0,15 ml Aceton aufgenommen. Nach Zusatz von 0,01 ml konzentrierter H_2SO_4 wird gemischt und 5 min gewartet. Wenn notwendig, werden die Metallsulfate (mit Ausnahme von Ca) in mehr Wasser gelöst (ca. 0,05 ml). Ein verbleibender Niederschlag zeigt Ca an. Zur Bestimmung trennt und wäscht man den Niederschlag mit Aceton, gibt 0,05 ml 2 n Ammoniumhydroxyd- sowie 0,25 ml 6 n Ammoniumcarbonatlösung hinzu, kocht einige Minuten, kühlt ab, überführt in ein spitz auslaufendes Zentrifugenglas und vergleicht mit Standardmengen von Calciumcarbonat, die auf die gleiche Art hergestellt wurden. 25 μg Ca können so in Verbindung mit jeder anderen Komponente (5 mg) nachgewiesen werden. H. Schmidt.

Um im Gang der qualitativen Analyse die Phosphorsäure zu entfernen, hatten A. J. Nutten und L. Sabiston[1] die Fällung der Phosphorsäure mit einer Titanhydroxydlösung in 3 n Salpetersäure vorgeschlagen. Eine Unbequemlichkeit bei diesem Verfahren ist die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung, die bisher vorgenommen wurde, indem man wiederholt filtrierte, bis das Filtrat auf neuen Reagenszusatz klar blieb. Einfacher ist, wie A. J. Nutten und W. I. Stephen[2] jetzt angeben, die Prüfung auf einen Titanüberschuß mit 1%iger Chromotropsäure- oder 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Man filtriert einige Tropfen der trüben Lösung und prüft mit den Reagenzien auf einer Tüpfelplatte. Titanüberschuß ist an der rotbraunen bzw. gelben Färbung zu erkennen. Bei der Chromotropsäurereaktion stört anwesendes Eisen durch seine tiefgrüne Färbung. Führt man die Reaktion aber auf Tüpfelpapier aus, so ist der rotbraune zentrale Titanfleck neben dem grünen Eisenring gut zu erkennen. Die H_2O_2-Reaktion des Titans wird durch Fluorid verhindert, das aber im Gang der Analyse meist vor der Phosphatfällung entfernt wird. In Anwesenheit von Eisen ist die H_2O_2-Reaktion schlecht anwendbar. H. Schmidt.

In einer neuen Mitteilung empfehlen A. J. Nutten und W. J. Stephen[3], an Stelle der Titanhydroxydlösung in 3 n Salpetersäure *Lösungen der Alkyltitanate* in 3 n Salpetersäure als Fällungsmittel anzuwenden. Die mit 10 ml 5 Vol%igen Lösungen von Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, iso-Propyl- oder n-Butyl-titanatlösungen in 3 n Salpetersäure erhaltenen Phosphatfällungen sind besser zu filtrieren als die Niederschläge mit Titansäurelösung. Die Lösungen der Alkyltitanate halten sich 4 Wochen unverändert, mit Ausnahme der Lösungen von Isopropyl- und Äthyltitanat, die schon nach 7 Tagen etwas Titansäure abscheiden. Am geeignetsten erweist sich das n-Butyltitanat-Reagens. Die Herstellung der 5 Vol%igen Alkyltitanatlösungen geschieht durch Verdünnen folgender Mengen der einzelnen Ester mit 3 n Salpetersäure auf 1 Liter: Methyl 74,1 g, Äthyl 98,2 g, n-Propyl und Isopropyl 122,4 g, n-Butyl 146,6 g. K. Brodersen.

Über die potentiometrische Bestimmung von Oxydationsmitteln in Anwesenheit von Kupfer stellten J. Bernal Nievas und L. Serrano Berges[4] Versuche an, deren Ergebnisse dann zu einem *Bestimmungsverfahren von Kupfer und Mangan nebeneinander* verwendet wurden. Als Elektroden eignen sich sowohl die Kombination Platinelektrode-gesättigte Kalomelelektrode als auch Bimetallelektroden (Pt/Ag). Zur Bestimmung werden die Oxydationsmittel (Jodat, Bromat, Permanganat) mit Kaliumjodid in saurer Lösung umgesetzt, das freigewordene Jod

[1] Analyst 74, 239 (1949); A. J. Nutten, Anal. chim. Acta 4, 340 (1950); vgl. diese Z. 131, 127 (1950); 132, 280 (1951).

[2] Anal. chim Acta (Amsterd.) 5, 448 (1951). Univ. Birmingham, England.

[3] Analyt. chim. Acta (Amsterd.) 7, 31 (1952).

[4] An. Real Soc. espan. Fisic. y Quim. Ser. B. 47, 601 (1951).

wird mit einer Thiosulfatlösung titriert. Vorhandenes Kupfer macht zunächst unter Bildung von Kupfer(I)-salz auch Jod frei. Zusatz von Citrat bewirkt aber quantitative Rückoxydation zu Kupfer(II) unter Reduktion der äquivalenten Jodmenge. Man versetzt z. B. ein Gemisch von je 10 ml 0,1 n *KJO_3- und $CuSO_4$-Lösung* mit 2 ml 6 n Essigsäure und einer Lösung von 6 g KJ in 10—20 ml Wasser. Nach 3 min fügt man 20 ml m Natriumcitratlösung zu. Nachdem die Lösung vollständig klar geworden ist, verdünnt man auf 150—200 ml und titriert mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Zur Kupferbestimmung zerlegt man den Citratkomplex durch Zugabe von 11 ml 6 n Salzsäure und titriert das neu entstandene Jod mit der Thiosulfatlösung. Die Analyse eines *Bromat-Kupfergemisches* erfolgt ebenso, nur wird zu Beginn statt mit Essigsäure mit 2 ml 6n Salzsäure angesäuert. In einem *Permanganat-Kupfergemisch* säuert man mit 1,5 ml 6 n Schwefelsäure an. Die Bestimmbarkeit von *Mangan und Kupfer* nebeneinander prüften die Verfasser an Lösungsgemischen von $CuSO_4$ und $MnSO_4$ unter Bedingungen, die bei der Untersuchungen von Legierungen in Betracht kommen. Es wurde also in bekannter Weise mit Persulfat-Silbernitrat in phosphorsaurer Lösung oxydiert. Zur Zerstörung des Persulfatüberschusses hielt man dann 20—25 min auf 75—80° C, kühlte, setzte 1 g $NaHCO_3$ zu, um eine inerte Atmosphäre zu erzeugen, versetzte mit 3 g KJ und 20 ml m Citratlösung und brachte durch tropfenweisen Zusatz von 6 n Natronlauge unter Kühlen auf p_H 4 bis 4,5. Von da ab verfährt man weiter wie oben. Während bei Anwendung der Lösungen der reinen Oxydationsmittel sehr genaue Werte erhalten wurden, liegen die Ergebnisse für Mangan hier um etwa 3,5% zu niedrig, offenbar infolge unvollständiger Bildung von Permanganat. Die Resultate für Kupfer sind durchweg genau.

A. Kurtenacker.

Zur Einwägung von hygroskopischen Flüssigkeiten dient ein von H. Goldberger und M. Pöhm[1] beschriebenes einfaches Gerät (Abb. 1), mit dem sich auch geringste Mengen von hygroskopischen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren Ölen befriedigend einwägen lassen. In die das Glasrohr abschließende Endkugel (d = 1 cm) bläst man mittels einer Capillarpipette und erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme eines tiefsiedenden Lösungsmittels (Äther, Aceton u. a.) 4—5 mg des zu untersuchenden Öles. Dieses wird sodann, eventuell unter Vorschaltung eines P_2O_5-Rohres, im Vakuum durch Erhitzen der Kugel in einem Luftbade bis zum seitlich angesetzten Capillarröhrchen ($L.$ = 2 cm, z etwa 1,5 mm) destilliert und von dort durch Kühlen mit einem feuchten Lappen in einer Menge von etwa 3,5 mg unschwer in die kleine Kugel (d = 3 mm) übergeführt. Nach anschließendem Abschmelzen der Capillare schleudert man auch die in dieser verbliebene Flüssigkeit mittels Handzentrifuge in die kleine Kugel ab; vor der Wägung in einem Pt-Schiffchen oder einer Pt-Drahtrolle wird die Spitze abgebrochen. Nach Abschluß der Verbrennungsanalyse (Wasserhaut!) wägt man zurück.

Abb. 1.

A. Herrmann.

Eine Verbesserung des Gasanalysenganges nach Hempel schlägt J. H. Förch[2] vor. Die Verbesserung besteht darin, daß für jeden Bestandteil eine neue Gasprobe genommen wird, so daß jeder Bestandteil unabhängig bestimmt wird. Im einzelnen ergibt sich folgendes Schema: CO_2 wird wie üblich durch Absorption in KOH-Lösung bestimmt. Für die *O_2-Bestimmung* schüttelt man eine neue Probe unmittelbar mit alkalischer Pyrogallollösung und zieht von der absorbierten Gasmenge den CO_2-Wert ab. Zur Bestimmung der *schweren Kohlenwasserstoffe* C_nH_m

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 73 (1952). Univ., Wien.

[2] Chem. Weekbl. (Amsterd.) **48**, 145 (1952).

behandelt man eine neue Probe zunächst mit rauchender Schwefelsäure und dann mit alkalischer Pyrogallollösung. Absorbiert werden $CO_2 + O_2 + C_nH_m$. *Kohlenoxyd* findet man durch Schütteln einer weiteren Probe zuerst mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung und dann mit einer J_2O_5-Lösung in rauchender Schwefelsäure (140 g J_2O_5 in 1 l Oleum mit 10% freiem SO_3-Gehalt gelöst). Absorbiert werden $CO_2 + O_2 + C_nH_m + CO$. — CH_4 und H_2 werden wie üblich in der Explosionspipette bestimmt. Der Gasrest ist N_2. — Die Analyse eines Gases mit 8 Komponenten kann in 20 min durchgeführt werden. Die Genauigkeit ist größer als bei der ursprünglichen Hempelschen Methode, weil sich bei der modifizierten Arbeitsweise ein eventuell zu Beginn gemachter Fehler nicht durch die ganze Analyse bemerkbar macht. A. Kurtenacker.

Die galvanische Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen führt P. Hersch[1] nach dem Prinzip eines verkehrt arbeitenden Gascoulometers aus, indem der durch die Kette O_2/Pt/OH^-/Pb-Amalgam gelieferte Strom gemessen wird. Die zu untersuchende Gasprobe wird in den Kathodenraum einer Zelle gebracht, die 24%ige Kalilauge als Elektrolyten enthält. Eine Pt-Kathode durchsetzt den Gasraum und taucht mit ihrem spiralig gewundenen Ende in die Lauge. Im verengten untersten Teil des Zellenbodens befindet sich Pb-Amalgam, von der Lauge überschichtet, als Anode. Um die Aufnahme einer Zeit-Stromkurve und Integration zu vermeiden, wird der von der Zelle gelieferte Strom auf einen gewählten konstanten Wert, z. B. 20 μA, abgeschwächt. Dies geschieht durch Einschieben eines äußeren hohen Widerstandes bei angelegter hoher Spannung (in Serie mit der Kette geschaltet). Man mißt die Zeit bis zur Erreichung der Endspannung, bei der die Pole der Kette ihr Vorzeichen wechseln. Verbliebener Restsauerstoff wird als Apparatkonstante bestimmt und in Rechnung gesetzt. Die Analyse liefert um 5% zu niedrige Werte. Es läßt sich noch 0,001% Sauerstoff in reinem Stickstoff mit einer Unsicherheit von 0,00005% bestimmen. R. Lang.

Moderne Trocknungsmethoden in der analytischen Chemie durch Anwendung infraroter Strahlen behandelt F. Bermejo-Martinez[2]. Es werden besonders über die Einzelheiten der Methode bei Eisen- und Aluminiumniederschlägen, soweit sie als wasserhaltige Hydroxyde vorliegen, nähere Angaben gemacht. Gleichzeitig werden die hierfür notwendigen Apparate (Zeichnung und Beschreibung vgl. Original) aufgeführt und ihre Wirkungsweise beschrieben. E. Baertich.

Die Anwendbarkeit einer Probierwaage für mikrochemische Analysen wird von W. H. Bromund und A. A. Benedetti-Pichler[3] untersucht. Zu den Versuchen diente das von W. M. Thornton[4] beschriebene Instrument. Unter Beachtung der allgemeinen Vorschriften über die Aufstellung und Bedienung von Mikrowaagen zeigt sich, daß mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,3 μg beim Wägen ohne Belastung und von 0,7 μg bei 0,6—1 g Belastung zu rechnen ist. Die leichte Bauart der Waage und die damit verbundene Tragkraft von maximal 1 g kann als Erklärung für die größere Empfindlichkeit gegenüber Erschütterungen und die relative Unempfindlichkeit gegenüber kleinen Temperaturschwankungen dienen, ein Verhalten also, das dem von andern Mikrowaagen z. B. des Kuhlmannschen Types gerade entgegengesetzt ist. Fehler, bedingt durch Schwankungen der Dichte der Luft,

[1] Nature (Lond.) **169**, 792 (1952). Mond Nickel Co., Ltd., Birmingham.

[2] Inform. quim. Anal. **5**, 125, 144 (1951). Sección de Quim. Analit. d. C. S. I. C., Santiago de Compostella.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 505 (1951). Oberlin College und Queens College.

[4] Mikrochemie **35**, 431 (1950); vgl. diese Z. **134**, 129 (1951/52).

werden dadurch vermieden, daß die Tara dieselbe Dichte wie das Objekt hat. Chlorbestimmungen, ausgeführt mit Einwaagen von 1 mg Natriumchlorid, ergeben Fehler von $\pm$ 0,07%. Um jedoch solch zufriedenstellende Werte zu erreichen, ist es erforderlich, das Volumen der Lösungen im gleichen Maßstab wie die Einwaage zu reduzieren, z. B. werden die 1 mg Proben in 0,22 ml 0,05 m Salpetersäure gelöst und mit 0,21 ml 0,10 m Silbernitratlösung gefällt. Vor der Filtration werden nochmals 0,12 ml 0,01 m Säure zugesetzt und 5 min erhitzt, um die Verdampfungsverluste beim vorangegangenen 15-minutigen Erhitzen auszugleichen. Der Niederschlag wird 2 mal mit 0,20 ml 0,01 m Säure ausgewaschen. Eine Anleitung zur Herstellung der für diese Mikrochlorbestimmung benötigten Geräte z. B. Mikrobecher, Filterstäbchen und Heizmantel wird gegeben. Beim Arbeiten in größerem Flüssigkeitsvolumen müssen Korrekturen für die Löslichkeit des AgCl-Niederschlages angebracht werden. H. Schmidt.

Wirksamkeit der Exsiccatoren. Die üblichen Laboratoriumsexsiccatoren sind nach Versuchen von J. H. Bower[1], H. S. Booth und L. McIntyre[2], R. Belcher und R. A. Mott[3] als Trockengeräte so wenig wirksam, daß die letzten Autoren sogar vorziehen, die Materialien vor dem Wägen an freier Luft in einer bedeckten Schale statt im Exsiccator zu kühlen. J. King[4] sucht den Scheibler-Exsiccator dadurch zu verbessern, daß er das Trockenmittel nicht nur in dem unteren Teil unterbringt, sondern auch rings um das trocken zu haltende Gefäß bis zur Höhe des Exsiccatordeckels hinter einem Zylinder aus durchlochtem Zinkblech einfüllt. Das beste Trockenmittel soll gekörntes Calciumcarbid (etwa $1^1/_4$ cm ⌀) sein. Das entwickelte Acetylen stört wenig. Das Calciumcarbid hat keine meßbare Wasserdampftension und es gestattet eine freie Zirkulation der Atmosphäre im Inneren des Exsiccators, selbst nach längerem Gebrauch. Der neue Exsiccator ist nach den durchgeführten Versuchen ungleich wirksamer als der gewöhnliche, mit Chlorcalcium gefüllte Exsiccator. Bei 110° C getrocknetes Mehl nimmt in dem letzten ständig an Gewicht zu, während es in dem neuen Exsiccator 20 Std lang gewichtskonstant bleibt.

G. F. Smith, D. N. Bernhart und V. R. Wiederkehr[5] stellten Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Trockenmittel an, mit dem Ergebnis, daß Magnesiumperchlorat, Bariumoxyd und Drierit ($CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$) geeignete Mittel sind. Bei Anwendung von 115 g jedes der Trockenmittel ist die Luft in dem 3000 ml fassenden Exsiccator in 7,5—10 min, in dem 7500 ml fassenden Exsiccator in 15—20 min vollkommen trocken. Das kurze Öffnen der Exsiccatoren bei der üblichen Benützung schadet also nach Meinung der Verfasser nicht, da die eingedrungene Feuchtigkeit rasch beseitigt wird. Calciumchlorid ist ein weniger zu empfehlendes Trockenmittel, es trocknet nur zu etwa 96%. Die Verfasser halten die Exsiccatoren im Gegensatz zu den oben genannten Autoren für gut brauchbare Geräte. A. Kurtenacker.

Porzellangeräte für die mikrochemische Gewichtsanalyse wurden von den Mitgliedern eines *British Standards Institution Sub Committee* in Bezug auf Gewichtsänderungen beim Erhitzen und die Behandlung mit Salzsäure untersucht. Über diese Untersuchungen berichten C. Whalley und G. H. Wyatt[6] ausführlich. Es

[1] J. Res. nat. Bur. Standards **12**, 241 (1934).
[2] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **8**, 148 (1936); vgl. diese Z. **113**, 442 (1938).
[3] J. appl. Chem. **1**, 204 (1951).
[4] Analyst (Lond.) **77**, 8 (1952). The Government Labor. London, W. C. 2.
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 42 (1952). Univ. of Illinois, Urbana, Ill.
[6] Analyst (Lond.) **77**, 39 (1952).

ergibt sich, daß man Tiegel oder Verbrennungsschiffchen nach einige Male wiederholtem Glühen auf 650—800 °C gewichtskonstant erhält. Erhitzen auf 950—1000° C bewirkt dagegen Erweichen und Verfärbung der Glasur unter gleichzeitiger beträchtlicher Gewichtszunahme. Durch heiße Salzsäure werden die üblichen Tiegel auch bei längerer Einwirkung kaum angegriffen, dagegen erleiden Filtertiegel starke Gewichtsverluste. Filtertiegel aus durchscheinendem Quarz können nach einige Male wiederholter Behandlung mit konzentrierter Salzsäure zu konstantem Gewicht gebracht werden. A. KURTENACKER.

Eine genaue pyknometrische Dichtebestimmung mit kleinen Flüssigkeitsmengen beschreibt H. SCHREINER[1]. Die Messungen mit Mikropyknometerpipetten gestatten im allgemeinen bei sorgfältiger Handhabung und bei Temperaturkonstanz die Dichte von Flüssigkeiten mit einer relativen Genauigkeit von 0,5‰ zu bestimmen. Die für Präzisionsmessungen erforderliche Genauigkeit von 0,01‰ erreicht man mit Pipetten von 500 μl Inhalt. Man verwendet ferner Pipetten von 10 μl Inhalt bei einer Genauigkeit von etwa 0,3‰ und von 0,8 μl Inhalt bei einer Genauigkeit von etwa 1‰. Die Dichtebestimmung ist nur mit Flüssigkeiten kleiner Viskosität möglich. Die Füllung geschieht durch Einsaugen mit der Vakuumpumpe, das Entleeren durch Zentrifugieren. Die Wägung wurde auf einer KUHLMANN-Mikrowaage ausgeführt. Die Flüssigkeit kann praktisch ohne Verlust wiedergewonnen werden. R. LANG.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Ein cerimetrisches Verfahren der Kaliumbestimmung gründet H. W. SPIER[2] auf die Fällung des Kaliums als Tetraphenylborkalium. Der nach der Vorschrift von P. RAFF und W. BROTZ[3] gefällte und gewaschene Niederschlag wird für je 25 μg K mit mindestens 3,5 ml 0,025 n Cer(IV)-ammoniumnitratlösung in 2 n Perchlorsäure versetzt und die Lösung 15 min im Wasserbad von 92—97° C erwärmt. Man läßt dann erkalten und titriert das unverbrauchte Ce^{IV} mit 0,01 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in 2 n Schwefelsäure und Ferroin als Indicator zurück[4]. Der Wirkungswert der Cer(IV)-Lösung wird gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen gegen die Eisen(II)-Lösung gestellt. 1 Mol Tetraphenylborkalium verbraucht konstant 72 Oxydations-Äquivalente, 1 ml 0,01 n Maßflüssigkeit entspricht also 5,4 μg K. Es ist nicht bekannt, welche Oxydationsprodukte aus dem Tetraphenylborkalium entstehen. Die Fehlerbreite bei Anwendung von etwa 10—45 μg K wird mit 1—2% angegeben. Die Anwendbarkeit des Verfahrens in der *physiologischen Analyse* muß noch geprüft werden. W. GOTTWALD.

Einen Mikro-Nachweis von Kupfer- und Eisen(II)-Ionen gründet M. MASUI[5] darauf, daß Lösungen der Metallsalze, die einige Tropfen einer 1%igen wäßrigen Lösung von Anilin bei einem p_H-Wert von 4,4—6,2 enthalten, beim Zusatz von 20—30%igem Wasserstoffperoxyd charakteristische Färbungen geben. Dabei

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 273 (1951). Techn. Hochschule Graz.

[2] Biochem. Z. **322**, 467 (1952). Dermatolog. Klinik, Univ. München.

[3] Diese Z. **133**, 241 (1951).

[4] Vgl. H. W. SPIER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **285**, 146 (1950); Klin. Wschr. **29**, 85, 224 (1951).

[5] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 157 (1952). Univ. Tokyo [Japanisch]. (Nach der engl. Zus.fass. referiert.)

schaltet man wechselseitig Kupfer durch seine Reaktion mit Glykokoll, Eisen(II) durch seine Oxydation zu Eisen(III) aus, während die Färbungen von Titan und Cer durch Zusatz von NaF verhindert werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0.04 μg Kupfer bzw. bei 0,2 μg Eisen(II). H. Zellner.

Silber. *Bei der maßanalytischen Silberbestimmung mit Rhodanidlösung* können nach F. Sierra und J. Herández-Cañavate[1] o-Tolidin oder Benzidin in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen als Oxyadsorptionsindicatoren dienen. Der erste Überschuß an Rhodan-Ion bewirkt infolge Steigerung des Oxydationsvermögens von Kupfersalz die Oxydation der organischen Basen zu einem blauen Farbstoff[2], der das Titrationsende anzeigt. Die Titration erfolgt in stark essigsaurer Lösung. Der Farbumschlag ist in 0,1— 0,001 n Silbersalzlösungen scharf zu erkennen. Freie Mineralsäure wird vor der Titration mit Natriumacetatlösung unter Verwendung von Tropäolin 00 als Indicator neutralisiert. Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} und Cr^{3+} sind auch in größeren Mengen ohne Einfluß auf das Titrationsergebnis. *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende neutrale Lösung mit 5 ml, 1 ml bzw. 0,5 ml Eisessig, je nachdem, ob die Lösung 0,1 n, 0,01 n oder 0,001 n ist. Enthält die Probe Mineralsäure, wird nach Zusatz eines Tropfens 0,1%iger Tropäolin 00-Lösung mit 4 n Na-acetatlösung bis zur schwachen Orangefärbung versetzt. Hierauf bringt man das Volumen der Flüssigkeit auf 30 ml, gibt 0,5 ml einer Lösung von Cu-nitrat (4,6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Wasser) und 6 Tropfen der Tolidinlösung (1% in 96%igem Alkohol, mit 1 ml Eisessig angesäuert) hinzu und titriert mit Rhodanidlösung bis zur Blaufärbung. E. Baertich.

Für die Silbertitration mit Bromid- oder Jodidlösung verwenden F. Sierra und J. Herández-Cañavate[3] o-Dianisidin in Gegenwart von Kupfer(II)-salz als Oxyadsorptionsindicator[4]. Man gibt zu der zu untersuchenden Silbersalzlösung 0,5 ml 1%ige Cu-nitratlösung, dann einige Tropfen o-Dianisidin (1% in 95%igem Alkohol, mit 1 n.l Eisessig versetzt), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und titriert tropfenweise mit KBr-Standardlösung. Bei einem 20 Vol% Salpetersäure (in 0,1 n Silberlösung) nicht übersteigendem Säuregrad ist die Farbe des ausfallenden Niederschlages gelblich-weiß; sie nimmt langsam einen lila Farbton an und schlägt dann in Grünblau um, womit das Titrationsende erreicht ist. Die Bestimmung mit KJ-Lösung erfolgt in gleicher Weise. E. Baertich.

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Silbermengen gründet G. Saini[5] auf die katalytische Wirkung des Silbers auf die Mangan(II)-Oxydation zu Permanganat. Die Reaktion ist bereits von G. Déniges[6] und von P. G. Popow[7] zum qualitativen Nachweis des Silbers empfohlen worden. Unter den für den qualitativen Nachweis in Betracht kommenden Bedingungen besteht keine Proportionalität zwischen Silbermenge und Farbintensität der Lösung. Arbeitet man aber in schwach schwefelsaurer borathaltiger Lösung und filtriert man von der in dieser Lösung neben Permanganat entstehenden manganigen Säure ab, so besteht im Filtrat eine einfache Beziehung zwischen Silbermenge und Permanganatfärbung, wenn auch das Beersche Gesetz nicht erfüllt ist. An Hand einer Eichkurve kann

[1] An Real Soc. espań. Fisic. y Quim. Ser. B **47**, 269 (1951). Inst „Alonso Barba".
[2] L. Kuhlberg, Mikrochemie **20**, 153 (1936); vgl. diese Z. **110**, 427 (1937).
[3] An. Real Soc. espań. Fisic. y Quim. Ser. B **47**, 277 (1951). Inst. „Alonso Barba".
[4] Vgl. F. Sierra und J. Herández-Cañavate, An Soc. espań. Fisic. y Quim. Ser. B **46**, 557 (1950); vgl. diese Z. **135**, 217 (1952).
[5] Ann. Chimica **40**, 55 (1950). Univ. Turin.
[6] Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 1096 (1932).
[7] J. Chim. gén. **10**, 1442 (1940) (Russisch); Chem. Zbl. **1941**, I, 2424.

man 6—60 μg Ag in 50 ml Lösung bestimmen. — Man versetzt die $AgNO_3$-Lösung mit 12 ml 4%iger $MnSO_4 \cdot H_2O$-Lösung, 6 ml 25%iger Schwefelsäure und 10 ml 4%iger $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$-Lösung, erhitzt auf 90° C, fügt in kleinen Portionen 2 g $K_2S_2O_8$ zu und kocht 5 min lang gelinde, um den Manganigsäure-Niederschlag filtrierbar zu machen. Man filtriert dann durch einen Porzellanfiltertiegel A_2, wäscht mit wenig Wasser, dem man etwas Persulfat zusetzt, füllt im Filtrat auf 150 ml auf und verwendet 100 ml davon zur photometrischen Messung mit Grünfilter im Lange-Colorimeter. — Reduzierende Stoffe werden vor der Bestimmung durch Behandeln mit Salpetersäure und Abrauchen mit Schwefelsäure zerstört. Phosphorsäure (die zur Bildung von Mangan(III)-Komplexen Anlaß geben würde) wird durch Fällung mit Magnesiamixtur entfernt. Farblose Kationen stören nicht, die störende Wirkung gefärbter Ionen kann bis zu einer gewissen Grenze ausgeschaltet werden, indem man die störenden Ionen den Lösungen bei Aufstellung der Eichkurve zufügt. A. Kurtenacker.

Zur quantitativen Mikroanalyse von Goldoleosolen teilt A. Dirscherl[1] mit, daß die jodometrische Goldbestimmung nach L. Ebert und A. Dirscherl[2] bei Verwendung von „Aluminiumoxyd nach Brockmann" mit schwankendem Eisengehalt stark streuende Werte liefert. Man muß deshalb jede neue Aluminiumoxydpackung vor der Verwendung auf ihre Eignung prüfen bzw. ihren Blindwert bestimmen. Qualitativ läßt sich die Eignung des Präparates leicht ermitteln, indem man 0,5 g mit konz. Salzsäure kurz aufkocht und nach Verdünnen mit dest. Wasser Rhodanid zusetzt; eine eben bemerkbare Rosafärbung entspricht dem zulässigen und fast stets genügend konstanten Blindwert von etwa 5 bis 8 μl 0,02 n Thiosulfatlösung. Bei stärkerer Färbung ist das Präparat ungeeignet. Zur Bestimmung des Blindwertes glüht man 0,5 g Aluminiumoxyd im elektrischen Ofen 15 min bei 700° C, versetzt nach dem Erkalten mit 1 Spatelspitze Kaliumchlorat und je 2 ml 2 n und 0,5 ml konz. Salzsäure und läßt im bedeckten Tiegel 10 min stehen. Dann filtriert man unter Saugen, wäscht mit heißer 2 n Salzsäure (Gesamtvolumen etwa 30 ml), dampft auf dem Wasserbade zweimal bis auf 1 ml ein, überführt in ein Spitzröhrchen, fügt eine gemessene Menge Goldchlorwasserstoffsäurelösung bekannten Gehaltes zu, um annähernd das gleiche Volumen Maßflüssigkeit wie bei der Analyse der Probe zu verbrauchen, und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Der Mehrverbrauch an Thiosulfatlösung gegenüber der reinen Goldchlorwasserstoffsäurelösung ergibt den Blindwert. — Außer dem Blindwert des Aluminiumoxyds ist auch der Blindwert des Öls entsprechend der früher[2] gegebenen Vorschrift zu bestimmen. A. Herrmann.

Ein empfindliches Reagens auf Magnesium ist nach Mitteilungen von Ch. N. Počinok und V. Ja. Počinok[3] das 3-Phenyl-1-p-nitrophenyl-3-oxytriazen, $NO_2 - C_6H_4 - N = N - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$, das auch zur photocolorimetrischen Bestimmung von Magnesium in pflanzlicher Asche und natürlichen Wässern verwendet werden kann. Die alkalische Lösung von Oxytriazen ist kirschrot gefärbt und gibt mit $Mg(OH)_2$ eine violett gefärbte Adsorptionsverbindung. Diese fällt leicht aus, sie kann jedoch durch Zugabe von Schutzkolloiden in disperser Verteilung gehalten werden. Die Reaktion wird aber durch die Schutzkolloide derart verzögert, daß die Bestimmung der Farbintensität erst 40 min nach Mischen der Lösungen durchgeführt

[1] Mikrochemie (Wien) **38**, 149 (1951). I. Chem. Labor. Univ. Wien.
[2] Mikrochemie (Wien) **35**, 346 (1950); vgl. diese Z. **134**, 210 (1951).
[3] Ž. anal. Chim. **4**, 244 (1949); **6**, 288 (1951) [Russisch].

werden kann. Bei einem MgO-Gehalt von 0,02—0,2 mg in 1 ml der zu untersuchenden Lösung verwendet man Gelatine ohne Seignettesalzzusatz oder Agar-Agar und Seignettesalzzusatz als Stabilisatoren, bei einem Gehalt von 0,005 bis 0,2 mg MgO in 1 ml erfolgte die Stabilisierung der Lösung mit Gelatine in Gegenwart von Seignettesalz. PO_4^{3-} und Mn^{++} wirken störend und müssen vor der Bestimmung entfernt werden. Ca^{++} schwächt die Intensität der Färbung, daher werden die Analysenbedingungen abgestimmt auf einen Ca-Gehalt, welches einer gesättigten Gipslösung entspricht. — *Bestimmung von Magnesium in pflanzlicher Asche.* Man verbrennt eine Einwaage der zu untersuchenden Substanz, welche 0,5—5 mg MgO enthalten soll, bei 500—600° C. Die Asche wird mit 1 ml Wasser und 5 Tropfen Salpetersäure (1:1) eingedampft. Man befeuchtet den Rückstand mit 1 Tropfen der gleichen Säure, fügt 10 ml Wasser zu, erwärmt, gibt 0,2 g Bleiglätte, 3 Tropfen 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zu und erwärmt 1—2 min. Hierbei werden Eisen, Phosphorsäure, Mangan und der $KMnO_4$-Überschuß gefällt. Die Fällung von Blei erfolgt durch 2 min langes Sieden mit 2 ml 10%iger $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$-Lösung und 0,02 g $CaSO_4 \cdot H_2O$. Die Lösung wird danach in einen 25 ml-Meßkolben filtriert, der Niederschlag mit gesättigter Gipslösung gewaschen. Man schüttelt den zur Marke aufgefüllten Kolbeninhalt gut durch. 5 ml Lösung werden mit 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung versetzt, man gibt dann 5 ml alkalische Oxytriazenlösung zu und vergleicht nach 40 min die Intensität der Färbung mit einer Blindlösung. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Die Resultate stimmen mit denen der gewichtsanalytischen Methode gut überein. — *Alkalische Oxytriazenlösung.* a) Reagenslösung. Man löst 0,06 g Oxytriazen in 100 ml Gemisch aus Alkohol und Äther (1:1). b) Pufferlösung. Man löst in 500 ml Wasser 20 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ und 6 g NaOH und verdünnt auf 1 l. Vor der Bestimmung werden 100 ml Pufferlösung mit 3 ml Reagenslösung gemischt und die Intensität der Färbung des Gemisches wird photocolorimetrisch ermittelt. — *Bestimmung von Magnesium in natürlichen Wässern.* Man versetzt 100 ml Wasser mit 1 Tropfen 0,05%iger Methylorangelösung, titriert mit Schwefelsäure (1:9) bis zur Rosafärbung, gibt dann 0,2—0,3 g Gips zu, erwärmt bis zum Sieden, gießt die klare Lösung nach Abkühlen in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 5 ml Lösung werden in einem Reagensglas mit 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung vermischt, mit 5 ml Seignettesalz enthaltendem Reagens versetzt und nach 40 min mit grünem Filter gegen Blindlösung photocolorimetriert. Die Ergebnisse unterscheiden sich wenig von den gewichtsanalytischen Zahlen. — *Seignettesalz enthaltendes Reagens.* Man löst 20 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ und 6 g NaOH in 500 ml Wasser, gibt 5 ml 3%ige Seignettesalzlösung dazu und mischt vor Gebrauch 100 ml dieser Pufferlösung mit 3 ml 0,06%iger alkoholisch-ätherischer Oxytriazenlösung.

A. Trofimow.

Calcium. *Zur colorimetrischen Bestimmung mit Murexid* setzen Helene Ostertag und E. Rinck[1] ihre früher beschriebenen Versuche[2] fort. Diese Versuche hatten ergeben, daß steigende Zusätze von Magnesiumsalz die Empfindlichkeit der Ca-Reaktion zunächst vermindern, von einer gewissen Magnesiumkonzentration angefangen aber ohne weiteren Einfluß sind. Nach den neuen Versuchen wirken Barium- oder Alkali-Ionen ähnlich. Für jedes Ion gibt es eine „indifferente Konzentration", oberhalb welcher es auf die Ca-Bestimmung keinen Einfluß mehr ausübt. Liegt ein Salzgemisch vor, so genügt es, daß eines von den Ionen, vorzugsweise Na- oder Mg-Ion, in seiner indifferenten Konzentration zugegen ist, damit die Störungen durch die anderen Ionen praktisch verschwinden. — Die indifferenten

[1] C. R. Acad. Sci. **232**, 629 (1951); Chim. anal. **34**, 108 (1952).

[2] C. R. Acad. Sci. **231**, 1304 (1950); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952).

Konzentrationen haben folgende Werte: Na, Li ...0,35 g-Atome/Liter; K...1,4 g-Atome/Liter; NH_4...4 g-Atome/Liter; Mg...0,6 g Atome Liter: Ba...0,06 g-Atome Liter. — Natrium und Lithium haben also den gleichen Einfluß; sie setzen die Empfindlichkeit der Ca-Reaktion etwa auf die Hälfte herab. Kalium wirkt stärker, es vermindert die Empfindlichkeit um $^2/_3$. Ammonium mit seiner sehr hohen indifferenten Konzentration wird am besten vor der Ca-Bestimmung entfernt. Barium setzt schon in kleiner Menge die Empfindlichkeit des Ca-Nachweises auf $^1/_5$ des ursprünglichen Wertes herab. Strontium reagiert mit Murexid ebenso wie Calcium. Die Bestimmung von Ca neben Sr ist also kaum möglich. Aluminium und die gefärbten Schwermetalle müssen ver der Ca-Bestimmung entfernt werden. — *Arbeitsvorschrift für die Ca-Bestimmung.* Man stellt die zu untersuchende, am besten nur Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle enthaltende Lösung auf p_H 6 ein. Wenn der Salzgehalt klein ist, fügt man $NaNO_3$ oder $Mg(NO_3)_2$ in hinreichender Menge zu, um die indifferente Konzentration zu erreichen. 3 ml der erhaltenen Lösung versetzt man mit 10 ml einer heißgesättigten wäßrigen Lösung von möglichst reinem Murexid und mißt die Farbe bei gelbem Licht (500—550 mμ) im lichtelektrischen Colorimeter gegen eine Lösung von gleichem Salzgehalt, aber ohne Calcium, bzw. gegen die Lösung des reinen Farbstoffes. Wenn die zu untersuchende Lösung größere Salzmengen enthält, überzeugt man sich in einem Vorversuch, daß die indifferente Konzentration erreicht ist. A. Kurtenacker.

Die Calciumbestimmung in der Form von Sulfat, das direkt aus Oxalat durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten wird, führt häufig, wie J.-A. Gautier und J. Renault[1] bemerken, infolge Einschlüssen zu Minderwerten. Erst nach wiederholtem Abrauchen ergeben sich die theoretischen Resultate. Die Verfasser schlagen deshalb vor, das Oxalat zunächst in Carbonat, dieses in Nitrat überzuführen und dann erst mit H_2SO_4 abzurauchen. Den Niederschlag von Oxalat wäscht man auf dem Filter mit 0,1%iger Ammoniumoxalatlösung, der 0,1% Essigsäure beigefügt ist. Nach Trocknung und getrennter Veraschung des Filters unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wandelt man die vereinigten Rückstände von Oxalat und Filterasche durch 15—20 min langes Erhitzen bei Rotglut in Carbonat um. Erst dann löst man den abgekühlten Rückstand mit möglichst wenig Salpetersäure (1:3 verdünnt), fügt einen leichten Überschuß Schwefelsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhält daraus nach Glühen bis zur Konstanz das fehlerfreie Gewicht von Calciumsulfat. H. Zellner.

Eine neue indirekte Methode zur photometrischen Mikrobestimmung von Calcium wird von J. de la Rubia-Pacheco und F. B. López-Rubio[2] mitgeteilt. Die Methode beruht auf der Fällung von Calcium als Oxalat und photometrischen Messung des beim Erhitzen mit Diphenylamin gebildeten blauen Farbstoffs (Anilinblau[3]). Nach der angegebenen Arbeitsvorschrift lassen sich 20—500 μg Ca in einer Lösung von 5 ml bestimmen. Zur Fällung von Calcium wird in ein Zentrifugenglas 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 Tropfen Bromkresolgrünlösung, 1 ml 10%iger NH_4Cl-Lösung, 5 Tropfen Eisessig und 0,5 ml einer 7%igen Oxalsäurelösung gegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbad 3—5 min, gibt dann tropfenweise Ammoniak bis zum Auftreten einer grünblauen Färbung (p_H 4,7) hinzu und läßt 2 Std stehen. Dann wird zentrifugiert (3000 U/min), vorsichtig mit 2 ml Wasser gewaschen und wiederum zentrifugiert. Zu dem getrockneten Niederschlag

[1] Ann. pharmac. franç. **10**, 315 (1952). Univ. Paris.

[2] Inform. Quím. analít. **6**, 40 (1952). Inst. National de Colonización, Madrid.

[3] Vgl. F. Feigl und O. Freden, Mikrochem. **18**, 272 (1935); vgl. diese Z. **110**, 287 (1937).

von Ca-Oxalat gibt man ca. 0,1 g festes Diphenylamin und 1 Tropfen 85%ige Phosphorsäure und erwärmt das ganze für 10 min auf 150° C in einem Glycerinbad. Es muß ein Ansteigen der Temperatur auf 180° C vermieden werden und die Zeit der Erhitzung ist genau zu beachten. Nach Abkühlung löst man in 5 ml Äthyl- oder Butylalkohol und bringt in die Küvette des Photometers. Das Beersche Gesetz gilt. Der mittlere Fehler der Bestimmung liegt bei 3,70%. Fe^{3+}, PO_4^{3-} und Mg^{2+} wirken nicht störend. Von dem letzten dürfen aber nicht mehr als 5 mg vorhanden sein. Andernfalls löst man den Oxalatniederschlag nach der ersten Fällung in Salzsäure und wiederholt die Fällung. E. Baertich.

Zink. *Ein neues colorimetrisches Reagens* ist nach J. H. Yoe und R. M. Rush[1] die *o-[α-(2-Oxy-5-sulfophenylazo]-benzilidenhydrazino)-benzoesäure*[2], die mit Zink einen dunkelblauen Niederschlag bzw. eine blaue Färbung gibt. Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel reagieren wie Zink und müssen vor dessen Bestimmung entfernt werden. *Ausführung der Bestimmung.* In einen 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Zinklösung (25—100 μg Zn) gibt man 10,0 ml Pufferlösung nach Clark und Lubbs mit einem p_H-Wert von 8,5—9,5) und 3,0 ml 0,002 m Reagenslösung (in 0,02 n Ammoniak). Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird die Lichtabsorption in einer 1 cm-Küvette bei 625 mμ gegen einen Blindansatz in einem Spektrophotometer gemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 1:50 Mill., das sind etwa 0,02 μg Zn/ml. Eine Untersuchung über die Anwendung des neuen Reagenses zur colorimetrischen Bestimmung von Zink in verschiedenen Materialien ist in Vorbereitung. H. Pohl.

Zum Nachweis und zur volumetrischen Bestimmung von Zink weisen H. Wachsmuth und K. Cornelis[3] auf die Anwendbarkeit der Reaktionen des Zinks mit *Cyanoferrat (III) in Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen* hin. Die Verfasser haben die meist bekannten Reaktionen zum Teil weiter ausgebaut und genauer untersucht.

Qualitativer Nachweis. Zu der auf Zink zu prüfenden Lösung gibt man einige Tropfen 0,5%iger Kaliumeisen(III)-cyanidlösung; mit 0,1%iger *Adrenalinlösung* ergibt sich eine rosa Färbung, mit 1%iger *Diphenylaminlösung* eine Violettfärbung, mit *Benzidinlösung* eine blau-violette Färbung sowie mit 2%iger KJ-*Lösung* und 1%iger *Stärkelösung* eine Blaufarbung. Die entsprechenden Empfindlichkeiten betragen bei Adrenalin und Diphenylamin 1:10000, bei Benzidin 1:50000, bei Jod-Stärke 1:1 Million; auch mit *Vitamin* B_1 wird in fluorometrischer Reaktion eine Mindestempfindlichkeit von 1:1 Million erreicht[4]. Ni, Co, Cu und Mn ergeben abweichende störende Färbungen.

Quantitative Bestimmung[5]. Zu 5 ml Kaliumeisen(III)-cyanidlösung (32,935 g/l) fügt man 5 ml Kaliumjodidlösung (16,615 g/l) und sodann eine genau abgemessene Menge der zu prüfenden Lösung. Die frei werdende Menge Jod titriert man mit 0,01 n Thiosulfatlösung in neutraler oder schwach salzsaurer Lösung und berechnet daraus die vorliegende Menge Zink nach der Gleichung $2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,Zn = K_2Zn_3Fe(CN_6)_2 + 6\,K$. — *Bei Anwesenheit von Kupfer* titriert man dieses

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 526 (1952). Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia (USA).

[2] Wizinger R., und V. Biro, Helv. chim. Acta, **32**, 901 (1949), Franz. Patent 930684.

[3] J. Pharmac. Belgique N. S. **6**, 389 (1951). Lab. de Chim. et de Biochim., Hôpital Stuivenberg.

[4] Wachsmuth, H.: J. Pharmac. Belgique N. S. **5**, 300 (1950); vgl. diese Z. **135**, 211 (1952).

[5] Vgl. u. a. R. Lang, diese Z. **79**, 161 (1930); **93**, 21 (1933); E. K. Maun und E. H. Swift: Anal. Chemistry **21**, 798 (1949); vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/50).

zuerst jodometrisch in bekannter Weise und erst dann Zink wie voraus erwähnt. *Bei Anwesenheit von Eisen* neutralisiert man erst, wenn nötig, mit 10%iger Na_2CO_3-Lösung und fügt 10%ige Essigsäure bis zum Verschwinden des Niederschlags hinzu. Nach Erwärmung auf 70–80° C läßt man einen H_2S-Strom bis zur Sättigung durchperlen. Man läßt dann 10 min absetzen, zentrifugiert und wäscht den vom Eisen getrennten Zinkniederschlag mit 10%iger Essigsäure. (Bei viel Eisen wiederholt man die Fällung.) Den Niederschlag löst man mit 1 ml konzentrierter Salzsäure, verdünnt auf 40 ml, vertreibt durch Kochen den gesamten Schwefelwasserstoff und bestimmt nach Abkühlen Zink nach obiger Vorschrift. — In Anwesenheit von Kobalt und Nickel ist das Verfahren nicht anwendbar. Andere Elemente, wie Bi, Hg, Ba, Mg, Cr, Sn, ferner Borsäure stören nicht. H. Zellner.

Die volumetrische Bestimmung von Zink mit Hilfe von Cyanoferrat(II) unter Verwendung von *Naphthidin als Indicator*[1] wendet G. W. C. Milner[2] in der Analyse von Legierungen und Zinkaschen an. Bei Aluminiumlegierungen, Aluminiumbronzen und Weißmetallen wird das Zink von den störenden Elementen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff getrennt. Bei Zinnbronzen ist die Trennung am vorteilhaftesten mit Hilfe von 8-Oxychinolin auszuführen. Gummiaschen löst man in warmer 25%iger Schwefelsäure und trennt von störenden Ionen durch einfache oder doppelte Fällung mit Ammoniak. In allen Fällen müssen die Endlösungen von Zink schwefelsauer sein. Es ist daher, wo dies erforderlich ist, mit Schwefelsäure abzurauchen. Die Titration führt man wie folgt aus: Zu der 50 ml betragenden, 5% Schwefelsäure und 4% Ammoniumsulfat enthaltenden Zinklösung fügt man 0,25 ml 1%iger Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung und 3 Tropfen 1%iger Naphthidinlösung in Eisessig und mischt bis zur vollen Entwicklung der Rotfärbung. Dann läßt man unter mechanischem Rühren 0,0125 m oder 0,005 m Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung in Anteilen zu 5 ml bis zum Farbumschlag zufließen. Nach 3 min titriert man durch tropfenweise Zugabe von 0,01 m Zinksulfatlösung zurück. R. Lang.

Über die Bestimmung von Zink als Sulfid mittels Trithiokohlensäure[3] berichtet W. Pilz[4]. Die Fällung kann in saurem und alkalischem Medium erfolgen. Im ersten Falle wird die zum Ansäuern verwendete Säure gegen diejenige Menge Fällungsreagenslösung (trithiokohlensaures Natrium, abgekürzt T.T.Na) titriert, welche später zur Fällung genommen werden soll. Auf diese Weise kennt man die Säuremenge, die später durch das Fällungsreagens wieder neutralisiert wird, und man ist so in der Lage, die zusätzliche Säuremenge exakt zu dosieren, um auf die vorgeschriebene Acidität zu kommen. Diese beträgt *maximal* bei salzsaurer und schwefelsaurer Lösung im Filtrat 0,02 n, bei essigsaurer Lösung 2,0 n. — Man legt eine abgemessene Menge der Säure vor und titriert bei etwa 90° C mit der zu prüfenden Lösung von T.T.Na gegen Methylorange. Die orangerote Titerlösung entfärbt sich beim Zusammentreffen mit der Säure sofort unter Bildung von kolloidalem Schwefel. Bei Verwendung von 5–6 Tropfen Indicator ist der Umschlag gut sichtbar. – *Arbeitsvorschrift.* Die nicht zu stark saure Zinksalzlösung wird mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert und dann bis zu den bereits angegebenen Grenzen mit Säure versetzt, wobei die Menge Säure zusätzlich zugefügt wird, die dem später

[1] Vgl. R. Belcher und A. J. Nutten, J. chem. Soc. 544 (1951); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**,226 (1952). Chem. Div., Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England).

[3] Weitere Arbeiten über Metallbestimmungen mit Trithiokohlensäure als Fällungsreagens vgl. diese Z. **136**, 103, 344 (1952); **137**, 267 (1952).

[4] W. Pilz, Mh. Chem. (Wien) **83**, 471 (1952). Univ. Graz.

zu verwendenden (alkalischen) Fällungsreagens entspricht. Nach Zusatz von Filterschleim fällt man mit T.T.Na mit etwa 30% Überschuß, erhitzt, läßt einige Minuten kochen und filtriert nach kurzem Absitzen. Arbeitet man in saurer Lösung, so ist die Fällung beendet, wenn die anfänglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Bei Fällung in alkalischer Lösung erwärmt man nur einige Minuten auf etwa 80° C. Das Filtrat muß gelb gefärbt sein, sonst war zu wenig T.T.Na anwesend. Der Niederschlag wird in allen Fällen mit einer warmen Lösung von 0,1 n Ammoniumsulfat gewaschen. Bei alkalischer Fällung schadet weder ein großer Überschuß an NaOH, noch ein solcher an NH_3. Die Bestimmung schließlich erfolgt entweder gravimetrisch durch Glühen und Wägen des erhaltenen Niederschlages, oder maßanalytisch: Man löst den Niederschlag mit heißer, etwa 2 n Schwefelsäure vom Filter, gibt 3—5 g Ammoniumsulfat zu und kocht unter Zusatz einiger ml Bromwasser, bis kein Brom mehr da ist (etwa 5 min); dann versetzt man mit 5 Tropfen Diphenylaminindicator und titriert mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung bei 50—60° C in der von KOLTHOFF[1] angegebenen Weise. H. E. FREY.

Methoden zur Bestimmung von Nitrit, beruhend auf der Reaktion von GRIESS-ILOSVAY, und zwar die Methoden nach H. WATTENBERG[2], N. RAKESTRAW[3], B. F. RIDER und M. G. MELLON[4] und die amerikanische Methode[5] untersuchen H. BARNES und A. R. FOLKARD[6]. Die Verfasser bezeichnen die Methode nach RIDER und MELLON als beste, weil bei ihr die Farbe schnell entwickelt wird, die Lichtabsorption der Lösung am größten und die Methode daher sehr empfindlich ist. Zur Durchführung dieser Methode versetzt man je 50 ml der neutralen Nitritlösung mit 1 ml salzsaurer Sulfanilsäurelösung (0,6% in 20 Vol%iger Salzsäure). Nach 3 bis 10 min fügt man 1 ml salzsaure α-Naphthylaminlösung (0,48% in 1,3 Vol%iger Salzsäure) und puffert mit 1 ml 2 m Natriumacetatlösung. Dann mißt man die Lichtabsorption (die Verfasser messen mit einem SPEKKER-Absorptiometer unter Benutzung von 4 cm-Zellen und des Grünfilters ILFORD 604) gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien. Noch empfindlicher als die Methode von RIDER und MELLON ist die Methode von M. B. SHINN[7], bei der Sulfanilamid als diazotierendes und N-(1-naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid als kuppelndes Reagens verwendet werden. Letzteres Reagens entfärbt sich aber, selbst wenn es im Dunkeln aufbewahrt wird. R. LANG.

Nitrat. *Zur Bestimmung kleiner Nitratmengen* wurde von Z. G. SZABÓ und L. BARTHA[8] in Anlehnung an das früher[9] veröffentlichte Makroverfahren eine Methode der maßanalytischen Halbmikrobestimmung ausgearbeitet. Störende Ionen werden wie bei der Makromethode ausgeschaltet. — Die zu prüfende Lösung mit 0,02—0,6 mg Nitratgehalt füllt man im 100 ml-Kolben auf 20 ml auf, gibt 5 ml 30%ige Natronlauge hinzu und kocht zur Vertreibung des Sauerstoffs 5 min lang. Unter fortwährendem Sieden pipettiert man tropfenweise genau 5 ml Silberdiaminsulfatlösung (4 Volumteile 0,25%iger Ag_2SO_4-Lösung + 1 Teil konz. Ammoniaklösung) und 5 ml Eisen(II)ammoniumsulfatlösung (die 2%ige Lösung

[1] I. M. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. **24**, 203 (1927); vgl. diese Z. **97**, 37, 39 (1934).
[2] Cons. int. Explorat. Mer., Rapp. et Proc.-Verb. **103**, 1 (1937).
[3] Biol. Bull. Wood's Hole **71**, 133 (1936).
[4] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 96 (1946).
[5] American Public Health Association, „Standard Methods für the Examination of Water and Sewage", 8. Ed., New York, 1942.
[6] Analyst (Lond.) **76**, 599 (1951). Marine Station Millport, Schottland.
[7] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **13**, 33 (1941).
[8] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 413 (1951). Univ. Szeged (Ungarn).
[9] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 33 (1951); vgl. diese Z. **134**, 434 (1951/52).

enthält pro Liter 30 ml konz. Schwefelsäure) hinzu. Zur Vermeidung von Oxydation und Verspritzen setzt man auf den Kolben einen Aufsatz auf. Nach vollendeter Reduktion, wozu etwa 5 min langes Sieden genügt, löst man den Niederschlag mit 15 ml 30%iger Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit 2 ml konz. Phosphorsäure und 3 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure und titriert mit 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. 1 ml 0,01 n Dichromatlösung entspricht 0,07751 mg NO_3. Für Nitratmengen von 0,6—3,0 mg nimmt man 0,05 n Kaliumdichromatlösung und entsprechend größere Mengen Ferrolösung. Wichtig ist, für Blindversuche gleiche Mengenverhältnisse anzuwenden. H. Zellner.

Wie Z. G. Szabó und L. G. Bartha[1] neuerdings mitteilen, ist *Kupfersalz* ein ebenso wirksamer Katalysator wie Silbersalz. Infolge von Nebenreaktionen kann man aber in Anwesenheit des Kupfersalzes nicht wie früher angegeben[2] mit Permanganat zurücktitrieren, sondern muß das entstandene Ammoniak abdestillieren und im Destillat bestimmen. — Man bringt die 30—150 mg Nitrat-Ion enthaltende Probe in einen 500 ml-Destillierkolben und versetzt nacheinander mit 50 m Cu in Form von 5 ml $CuSO_4$- oder $CuCl_2$-Lösung, 50 ml 21%iger $FeSO_4$-Lösung (die 2 ml konz. Schwefelsäure/Liter als Stabilisator enthält) und schließlich mit 30 ml 30%iger Natronlauge. Hierauf destilliert man innerhalb von 30 min in vorgelegte 0,1 n Salzsäure und titriert den Säureüberschuß mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge und Methylrot als Indicator zurück. Durch Destillation im Wasserdampfstrom kann die Bestimmungsdauer auf 8—10 min verkürzt werden. Von Fremd-Ionen stören nur As^{3+} (Abhilfe durch Oxydation mit H_2O_2 und Verkochen des Überschusses) sowie Sb^{3+} und Sb^{5+} (die vor der NO_3^--Bestimmung als Sulfide zu fällen sind).
A. Kurtenacker.

Ein Verfahren zur Nitratbestimmung mittels katalytischer Reduktion mit Wasserstoff zu Ammoniak wird von E. van Dalen[3] beschrieben. Als Katalysator dient nach H. Adkins und H. R. Billica[4] aus Raney-Legierung (Ni-Al) mit Lauge hergestelltes aktives Nickel, das wegen seiner pyrophoren Eigenschaften unter Alkohol aufzubewahren ist. Die in der Volumeneinheit vorhandene Menge Nickel wird in einer Probe des Katalysators durch Bestimmung mit Dimethylglyoxim festgestellt. Für Makrobestimmungen kann der Katalysator zweimal benutzt werden, bei Halbmikrobestimmungen ist die doppelte Verwendung wegen der Stickstoffaufnahme aus der Luft besser zu vermeiden. — Zur Durchführung der Nitratbestimmung dient ein einfacher Apparat bestehend aus einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit Einleitungsrohr für den Wasserstoff und Gasableitungsrohr, das in seinem aufsteigenden, spiralig gewundenen Teil als Rückflußkühler wirkt und dann in die als Vorlage dienende Proberöhre führt. Man löst das zu untersuchende Nitrat in 5—10 ml Wasser, fügt 2—3 g Natriumchlorid (zur Erhöhung der Siedetemperatur), 4—5 ml 20 n Alkalilauge und so viel Katalysator zu, daß auf 30—150 mg NO_3 0,5—2 g Ni kommen. In Anwesenheit von Fremdstoffen ist der Laugezusatz etwas zu erhöhen. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit soll 10 bis 15 ml betragen. Unter Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstroms hält man die Flüssigkeit mit einem Mikrobrenner im Sieden. In die Vorlage gibt man 5—10 ml Wasser und 1—2 Tropfen Methylorangelösung und läßt aus einer Bürette 0,02 n, 0,05 n oder 0,1 n Salzsäure derart zutropfen, daß das übergehende Ammoniak gerade neutralisiert wird und der Indicator seine Umschlagfarbe zeigt. Bleibt

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 416 (1952). Univ. Szeged (Ungarn).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 33 (1951); vgl. diese Z. **134**, 434 (1951/52).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 463 (1951). Freie Univ. Amsterdam.
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).

die Farbe einige min lang unverändert, so ist die Reduktion beendet, der H_2-Strom wird verlangsamt und der Säureüberschuß nach Zusatz von 1—2 Tropfen Bromkresolpurpurlösung mit einer 0,02 n Boraxlösung bis zum Farbumschlag nach schmutzigbraun zurücktitriert. Die Lauge und das Natriumchlorid sind in einem Blindversuch auf Ammoniaksalz und Nitrat zu prüfen und nötigenfalls stickstoffrei zu machen. Der Blindwert des Katalysators ist in Abzug zu bringen. - Das Verfahren gibt im Mittel um etwa 0,5% zu niedrige Werte. Phosphat, Ca, K, Cu, Fe stören nicht wesentlich, dagegen verursachen Cd, Pb und wahrscheinlich auch andere Metalle zu niedrige Werte.

Durch besondere Versuche überzeugte sich E. van Dalen[1] davon, daß das Ammoniak bei der vorstehenden Arbeitsweise auch bei Anwendung eines schnellen Wasserstoffstromes praktisch verlustlos in der Vorlage zurückgehalten wird.

A. Herrmann.

Für die maßanalytische Bestimmung des roten Phosphors kann nach G. S. Deshmukh und B. R. Sant[2] die Oxydation mit Bromat an Stelle der von Th. F. Buehrer und O. E. Schupp[3] verwendeten Oxydation mit Jodat dienen. Die Lösung soll bei der Bromatreaktion eine etwa 0,5 n Schwefelsäure entsprechende Acidität besitzen. Man versetzt die eingewogene Probe in einem mit Rückflußkühler versehenen Kjeldahl-Kolben mit einer gemessenen überschüssigen Menge Standard-$KBrO_3$-Lösung, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und fügt 5—10 ml Kohlenstofftetrachlorid oder Chloroform sowie 10 ml 4 n Schwefelsäure zu. Hierauf erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der roten Phosphorteilchen (etwa 1 Std lang). Nach Abnehmen des Kühlers hält man unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes im Sieden, bis das frei gewordene Brom und das organische Lösungsmittel vollständig vertrieben sind. Dann wird gekühlt und der Bromatüberschuß jodometrisch bestimmt. Nach der Gleichung: $BrO_3^- + P + H^+ + H_2O = {}^1/_2\,Br_2 + H_3PO_4$ entspricht 1 Mol verbrauchtes Bromat einem Gramm-Atom Phosphor. Bei Anwendung von 0,03—0,1 g Phosphor betragen die von den Autoren mitgeteilten maximalen Abweichungen der Analysenresultate vom Sollwert etwa ± 0,9%.

W. Gottwald.

Nach G. S. Deshmukh[4] kann der rote Phosphor auch *mit Cer(IV)-sulfatlösung* bestimmt werden. Die Oxydation[5] erfolgt nach der Gleichung: $P + 5\,Ce^{4+} + 4\,H_2O = PO_4^{3-} + 5\,Ce^{3+} + 8\,H^+$. — Man erhitzt die Probe in einem Kjeldahl-Kolben am Rückfluß mit einem Überschuß schwefelsaurer Cer(IV)-sulfatlösung bekannten Gehaltes, bis sich der rote Phosphor völlig gelöst hat. Nach dem Erkalten wird der Cer(IV)-Überschuß mit Eisen(II)-ammonsulfatlösung unter Verwendung von o-Phenanthrolin als Indicator zurücktitriert. — Die Analysenergebnisse stimmen im Rahmen der experimentell erreichbaren Genauigkeit mit der Theorie überein. Weißer (bzw. gelber) Phosphor läßt sich so nicht bestimmen.

W. Dewald.

Die Titrationsmethode der Phosphorsäure mit Bismutylperchloratlösung nach W. Ratlje[6] wurde von W. P. Thistlethwaite[7] überprüft und unter gewissen Bedingungen als gut brauchbar befunden. Die von Rathje verwendete 0,5 m $BiOClO_4$-Lösung wird durch 0,05 m Lösung ersetzt. Nach Zusatz von Kaliumjodid als Indicator

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 563 (1951).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 901 (1952). Benares Hindu Univ., Benares (Indien).
[3] J. Amer. chem. Soc. **49**, 9 (1927); vgl. diese Z. **77**, 67 (1929).
[4] Analyst (Lond.) **76**, 604 (1951). Benares Hindu Univ., Benares, Indien.
[5] Rosenstein, L., J. Amer. chem. Soc. **42**, 883 (1920).
[6] Angew. Chem. **51**, 256 (1938); vgl. diese Z. **116**, 6 (1939); **117**, 420 (1939).
[7] Analyst (Lond.) **77**, 48 (1952); College of Technology, Bristol

titriert Rathje bis zum Auftreten von rotem BiOJ, während nach Thistlethwaite das richtige Titrationsende erreicht ist, wenn die Lösung eine bleibende gelbe Farbe erhält. Bis zur Rotfärbung verbraucht man dann noch einen Tropfen Maßflüssigkeit. In bezug auf freie Perchlorsäure soll die zu titrierende Lösung 0,06 n sein. — *Maßflüssigkeit.* Man löst Wismutcarbonat in 9 n Perchlorsäure zu einer konzentrierten Lösung, filtriert, läßt kristallisieren, trocknet im Vakuum und löst in Wasser unter Zusatz von etwa 2 ml 9 n Perchlorsäure für je 100 ml. Man verdünnt auf 0,05 n und bestimmt den Wismutgehalt der Lösung gewichtsanalytisch durch Fällen mit Ammoniumcarbonat und Wägen als Bi_2O_3. *Phosphorsäure-Bestimmung.* Man verdünnt 10 ml der zu untersuchenden Phosphatlösung auf 50 ml, setzt eine kleine Menge Perchlorsäure und 0,1—0,2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu, erhitzt zum Sieden und titriert langsam mit der $BiOClO_4$-Lösung. Nahe vor dem Endpunkt erhitzt man von Neuem zum Sieden und beendet die Titration, wenn sich die Lösung bleibend gelb färbt. A. Kurtenacker.

Für die acidimetrische Phosphatbestimmung nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphat empfiehlt Maria Marconi[1] die Anwendung eines Mischindicators bestehend aus 3 Vol. 0,1%iger alkoholischer Lösung von Bromkresolgrün und 1 Vol. 0,02%iger alkoholischer Lösung von Methylrot[2]. Die Resultate zeigen gegenüber den gravimetrischen Werten keine größere Abweichung als 0,3% P_2O_5. P_2O_5-*Bestimmung in Düngemitteln:* Man löst die Probe nach den offiziellen Vorschriften, verdünnt den für die P_2O_5-Bestimmung entnommenen aliquoten Teil auf 100 ml, fügt 25 ml der vorgeschriebenen Ammoniumcitratlösung, 5 ml konzentrierte Salzsäure und einige Tropfen Methylrotlösung zu. Dann versetzt man mit 50 ml Magnesiamixtur (25 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 50 g NH_4Cl, 2 ml konzentrierte Salzsäure in 500 ml Lösung), läßt tropfenweise unter Umrühren Ammoniaklösung (D 0,91) bis zum Farbumschlag des Indicators zufließen und gibt 12 ml Ammoniaklösung im Überschuß zu. Nach dem Absitzen filtriert man wie üblich, wäscht zuerst mit einer Waschflüssigkeit, die 2½% NH_3 und 3% NH_4NO_3 enthält, chlorfrei, dann noch 3mal mit 95%igem Alkohol, trocknet 2 Std bei 48° C, löst den Niederschlag in 50 ml 0,1 n Salzsäure, verdünnt auf 100 ml, setzt 10 Tropfen Mischindicator zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge auf fast farblos. A. Kurtenacker.

Die Titration kleiner Mengen Antimon und Arsen (bis zu wenigen Mikrogrammen herunter) mit Bromat liefert nach Nelly Konopik und K. Szlaczka[3] bei *amperometrischer Ausführung* vorzügliche Resultate. Als Elektroden dienen die rotierende Platinelektrode (600 Umdrehungen je Minute) und die gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode[4]. Man kann ohne angelegte Spannung auskommen, für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich aber, ein Potential von etwa $-0{,}3$ V anzulegen. Das Galvanometer soll eine Mindestempfindlichkeit von $2{,}10^{-7}$ Amp. je Teilstrich besitzen. Man bringt die zu untersuchende Lösung auf 1—2 n Salzsäurekonzentration, fügt KBr-Lösung bis zur Konzentration von 0,05 n zu und stellt die Spannung derart ein, daß das Galvanometer praktisch auf Null steht ($-0{,}2$ bis $0{,}3$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Dann setzt man rasch und in möglichst gleichen Zeitabständen je 3—4 Tropfen 0,1 n, 0,01 n oder 0,001 n $KBrO_3$-Lösung zu, liest die Galvanometerausschläge ab und erhält bei üblicher graphischer Darstellung (Amp. gegen ml Maßlösung) zwei Gerade, deren Schnittpunkt dem Äquivalenzpunkt entspricht. Das Verfahren ist ohne besondere Maßnahmen (Mikrogeräte usw.)

[1] Chim. e Ind. [Milano] **31**, 315 (1949). Univ. Florenz.
[2] Vgl. N. T. S. Britton, „Hydrogen Ions", Van Norstrand Co. New York 1929.
[3] Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951). Univ. Wien.
[4] Vgl. diese Z. **128**, 314 (1948).

anderen überprüften Methoden bei der Ermittlung von nur einigen μg Arsen oder Antimon in bezug auf Genauigkeit überlegen. Die absoluten Fehler hängen weniger von der Menge As oder Sb, als vom Gesamtflüssigkeitsvolumen (25—300 ml) ab, vielleicht außerdem von der Ausdehnung der Grenzfläche Lösung/Luft. Die Genauigkeit der Befunde kann durch Titrieren bei 60—70° C, erhöhte Rührgeschwindigkeit oder Vergrößerung der Oberfläche der Platinelektrode gesteigert werden. Eine Titration beansprucht 5—10 min. — Für die praktische Anwendung der amperometrischen Arsenbestimmung werden 3 Beispiele angeführt, nämlich die Bestimmung *in Gläsern* (Aufschluß mit Soda-Salpeter), *in Wolframkonzentraten* (Vorbehandlung nach Schiedsverfahren[1]) und in *Antimonkonzentraten* oder *Antimonmetall* (Aufschluß mit möglichst wenig konz. Schwefelsäure). Aus den durch den Aufschluß erhaltenen Lösungen destilliert man nach einer etwa erforderlichen weiteren Vorbehandlung (z. B. Abscheidung der Hauptmenge Kieselsäure bei Glas) und Zusatz von 20 ml Reduktionslösung (33 g Hydrazinsulfat und 66 g KBr im Liter) in einem As(^{III})-Destillationsapparat[2] wie üblich in eine mit 10 ml Wasser beschickte und gekühlte Vorlage. Von den auf 250 ml aufgefüllten Destillate werden 100 ml mit 100 ml Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1,2 g KBr titriert. A. Herrmann.

Für die elektrolytische Bestimmung des Antimons eignet sich nach G. Norwitz[3] die Abscheidung aus einer Hydroxylaminhydrochlorid enthaltenden schwefelsalzsauren Lösung. Das Antimon muß in der Lösung 5wertig vorliegen. Entgegen den Verhältnissen bei der Elektrolyse rein salzsaurer, $NH_2OH \cdot HCl$ enthaltender Lösungen[4] sind bei der neuen Arbeitsweise Kontrollen des Potentials und der Temperatur nicht erforderlich. Die Temperatur kann zwischen Raumtemperatur und 80° C geändert werden, ohne die Bestimmung zu beeinträchtigen. Cu, Cd, Sn, As, Pb, Bi und Ag stören. Sie müssen vor der Elektrolyse von Antimon entfernt werden. — Zur Durchführung der Bestimmung löst man höchstens 0,4 g Antimon in 10—20 ml konz. Schwefelsäure, kühlt, verdünnt mit Wasser auf 125 ml und fügt noch 5—20 ml 38%ige Salzsäure und 10 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu. Nach 10minutigem Kochen zwecks Zerstörung des H_2O_2-Überschusses verdünnt man auf 190 ml, versetzt mit 5 g Hydroxylaminhydrochlorid und elektrolysiert 1 Std lang unter Verwendung von Netzkathode und Spiralanode. In den ersten 15 min verwendet man 2 Amp/dm², in den folgenden 45 min 1 Amp/dm². Der Elektrolyt wird durch Einleiten von Luft gerührt. Nach beendeter Elektrolyse taucht man die Kathode nacheinander in Wasser und Alkohol, trocknet 3 min bei 105° C und wägt. A. Kurtenacker.

Einen mikroskopischen Nachweis von Chrom(III)-Ionen mit *tertiärem Natriumphosphat* haben P. W. West und L. Granatelli[5] ausgearbeitet. Mit einer 5%igen Natriumphosphatlösung erhält man in neutraler Chrom(III)-Lösung unter dem Mikroskop charakteristische, farblose, rechteckige Kristalle. Mit Ausnahme von Quecksilber(II) liefert kein Ion mit dem Reagens einen kristallinen Niederschlag. Sind Hg^{II} und Cr^{III} im Verhältnis 10:1 in einer Lösung, so erhält man gelbe, durchsichtige Kristalle, während beim Verhältnis 1:1 von Hg^{II} und Cr^{III} die typischen farblosen Chromkristalle erhalten werden. Kobalt ergibt mit dem Reagens gelatinöse

[1] Analyse der Metalle. Bd. I., Schiedsverfahren, 1. Aufl., S. 401/a. Berlin 1942.

[2] Bewährt hat sich der Destillationsapparat nach Fr. L. Hahn und H. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1859 (1924); vgl. diese Z. **70**, 141 (1927).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 386 (1951). Privat-Labor. von G. Norwitz, Philadelphia.

[4] Vgl. Schoch, E. P., und D. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1660 (1916).

[5] Mikrochemie (Wien) **38**, 63 (1951). Louisiana State Univ., Baton Rouge, Louisiana.

Niederschläge, so daß man Chrom in Gegenwart der 10fachen Menge Kobalt nicht nachweisen kann. In 0,01 ml lassen sich noch 6 μg Chrom(III) erkennen.

Birgit Fresenius.

Eisen. *Die manganometrische Mikrotitration von Eisen* in salzsaurer Lösung wurde von M. C. Alvarez-Querol[1] unter Verwendung von 0,1 n $KMnO_4$-Lösung als Maßflüssigkeit überprüft. Als Vergleichsmethode diente die cerimetrische Mikrobestimmung nach C. J. van Nieuwenburg und H. B. Blumendal[2]. Bestimmt wurden jeweils etwa 4 mg Fe. Die besten Resultate ergaben sich, wenn man das dreiwertige Eisen mit Zinn(II)-chlorid reduzierte, eine konzentriertere Mangansulfat-Phosphorsäure-Schutzlösung als üblich anwandte und mit der Permanganatlösung ohne Anwendung eines Indicators titrierte. Die Werte waren gegenüber der cerimetrischen Bestimmung um 0,5% zu hoch. Mit dem Silberreduktor zur Reduktion des Eisens lagen die Ergebnisse im Mittel um 1,2% zu hoch. Mit Ferroin als Indicator wurden keine brauchbaren Resultate erhalten. *Ausführung unter den optimalen Bedingungen:* Man pipettiert die Eisensalzlösung (etwa 0,75 ml Lösung mit 4 mg Fe) in einen verhältnismäßig großen Mikrobecher, wäscht die Pipette dreimal mit 10%iger Salzsäure aus, erhitzt im Heizblock (115°C) zum Sieden und versetzt tropfenweise mit Zinn(II)-chloridlösung [0,5 g reinstes Zinn wird in Salzsäure (2:1) gelöst und die Lösung danach mit kochender HCl (1:3) auf 100 ml verdünnt]. Wenn die Entfärbung fast erreicht ist, wartet man vor jeder weiteren Zugabe 1—2 min. Die Becherglaswand wird mit einigen Tropfen kochenden Wassers abgespült, 4 ml Schutzlösung (1 ml je mg Fe) werden zugefügt. Die Schutzlösung enthält in 100 ml 20 g $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 13 ml konzentrierte Phosphorsäure und 13 ml konzentrierte Schwefelsäure. Man leitet nun CO_2 durch die Eisenlösung, gibt noch einen Tropfen Zinn(II)-chloridlösung zu und läßt 2 min kochen, kühlt unter Durchleiten von CO_2 im kalten Wasser, fügt 0,3 ml gesättigte Quecksilber(II)-chloridlösung zu (es soll die bekannte silbrige Trübung erscheinen), verdünnt mit 5—7 ml ausgekochtem gekühltem Wasser und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung gegen eine Vergleichslösung, die 0,012 g $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$ in 15 ml enthält. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die schwache Rosafärbung 10 sec bestehen bleibt. Die Indicatorkorrektur wurde zu 0,007 ml ermittelt. H. Pohl.

Die colorimetrischen Verfahren der Eisenbestimmung mittels Rhodanid und Ferroferricyanid wurden von L. Gutiérrez-Gutiérrez[3] eingehend untersucht, wobei der Verfasser zu folgenden Ergebnissen kam: *Die Rhodanidmethode* liefert gute Resultate, wenn stets die gleiche Säure (Salzsäure) in der gleichen Konzentration zugegeben ist. Die Eisenkonzentration kann dabei den vierten Teil bis das Doppelte der Konzentration der Vergleichslösung betragen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Wenn verschiedene Säuren zum Ansäuern verwendet werden, sind die Resultate nur vergleichbar, wenn die Lösungen dieselbe Eisenkonzentration und dieselbe Normalität der freien Säure besitzen. In den übrigen Fällen sind die Resultate falsch, die Lösungen weisen dann meist verschiedene Farbtöne auf. — *Die Ferroferricyanidmethode* gibt nur bei mittleren Eisenkonzentrationen brauchbare Farbintensitäten, die sich aber nur dann zum Farbvergleich eignen, wenn die Lösungen in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Schon geringe Unterschiede in der Eisenkonzentration bewirken die Entwicklung verschiedener Farbtöne, die einen Vergleich unmöglich machen. Änderungen der Art der Säure haben kaum einen

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 126 (1952). Inst. Nac. de Enseñanza Media, Avila.

[2] Mikrochemie **18**, 39 (1935); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936).

[3] An. Real. Soc. españ. Fisic. Quim. Ser. B. **47**, 673 (1951). Inst. de Quim. Fis. „A de Gregorio Rocasolano".

Einfluß. — Der Autor gibt eine sehr ausführliche Arbeitsvorschrift für die *Eisenbestimmung nach der Rhodanidmethode im Glas*, wobei das Glas zunächst in üblicher Weise mit Flußsäure-Schwefelsäure zerlegt und die Colorimetrie unter Berücksichtigung der oben angegebenen Gesichtspunkte durchgeführt wird. E. Baertich.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Eisen nach der Rhodanidmethode ist nach K. Goričan und J. Malik[1] auch neben großen Überschüssen an *Nickel* möglich, weil Nickellösungen im Bereich des Absorptionsmaximums von Eisen(III)-rhodanid (4850 Å) ihr Absorptionsminimum besitzen. Auch bei 5250 Å (Fischer photometric filter 525 B) hat das Nickel praktisch noch keinen Einfluß auf die Absorption der Eisenrhodanidlösung. Man arbeitet in 50%igem Aceton, in welchem Eisenrhodanid viel beständiger ist als in wäßriger Lösung. Optimale Bedingungen für die Durchführung der Bestimmung sind ferner eine Acidität entsprechend 0,1 n Salpetersäure, 0,5 m KSCN- Konzentration, Messung der Farbintensität 60 min nach der KSCN-Zugabe. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich 50—500 μg Fe 100 ml. Die Bestimmungen von mehr als 100 μg Fe sind in reinen Eisenlösungen auf etwa ± 3,5% genau, in Anwesenheit der bis zu 16000-fachen Menge Nickel beträgt die Genauigkeit etwa ± 4%. Unter 100 μg Fe steigen die Fehler auf etwa 10%. In einem Nickelnitratpräparat wurden gravimetrisch 0,0014% Fe, nach der beschriebenen Methode 0,0015% Fe gefunden.

A. Kurtenacker.

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen und anderen Schwermetallen in Form ihrer Chlorokomplexe stellten M. A. Desesa und L. B. Rogers[2] Untersuchungen an. Es wurden die Absorptionsspektren der Metallchloridlösungen in 6,7 n Salzsäure (10 μg Metall ml) in den Wellenlängenbereichen 200—400 mμ aufgenommen. Mehr oder weniger scharf ausgeprägte Absorptionsmaxima zeigen Sn^{IV} bei 230 mμ, Fe^{III}, Sb^{III}, Hg^{II} bei etwa 235 mμ, V^{V} bei 240 mμ, Pb bei 270 mμ, Cu^{II} bei 280 mμ und Bi^{III} bei 330 mμ.

Die spektrophotometrische *Eisenbestimmung* in salzsaurer Lösung ist schon wiederholt empfohlen worden und zwar mit Messung bei 365,5 oder 370 mμ[3]. Desesa und Rogers stellten fest, daß der Absorptionsfaktor bei 342,5 mμ fast so groß aber weniger abhängig von der Salzsäurekonzentration ist als bei 365,5 bis 370 mμ. In etwa 6 m Salzsäure ergeben sich bei 342,5 mμ die geringsten Änderungen des Absorptionsfaktors mit der Salzsäurekonzentration. Die gelbe Komplexfarbe entwickelt sich in allen Fällen sofort und ist über 48 Std konstant. Im Temperaturbereich zwischen 10 und 20° C bleibt die Absorption konstant; zwischen 20 und 30° C erhöht sie sich um 0,13% je 1° C Temperaturanstieg. Das Beersche Gesetz wird im Bereich von 0,5—30 μg ml Fe befolgt. Die Reproduzierbarkeit der Werte beträgt etwa ± 2,3%. Von Fremdionen stören Bi, Cu, V stark, Sb, Cr, Sn, Co, Ni wenig und Al, Pb, Cd, Zn und Hg praktisch gar nicht. Von den Anionen stört am meisten Nitrit, Nitrat, Silicat, Chlorat, Sulfat, Phosphat, Oxalat, Tartrat stören wenig oder kaum. Versuche, eine Eisenbestimmung in der Nähe des Absorptionsmaximums von 235 mμ durchzuführen, schlugen fehl. — Außer für die Eisenbestimmung dürfte sich das spektrophotometrische Verfahren in salzsaurer Lösung für die Bestimmung von Cu^{II}, Bi^{III} und Pb auch in Metallgemischen eignen. Für

[1] Chem. Listy **45**, 55 (1951) [Tschechisch].

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 534 (1952). Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass. (USA).

[3] Havemann, R., Biochem. Z. **306**, 224 (1940); Angew. Chem. **54**, 263 (1941); vgl. diese Z. **126**, 391 (1943); *A. S. T. M. Methods for the Chemical Analysis of Metals*, Amer. Soc. for Testing Materials, Philadelphia 1950.

die Bestimmung von Sn^{IV}, Hg^{II}, Sb^{III} und V^{V} können nur die reinen Lösungen dieser Metalle in Betracht kommen. H. Pohl.

Einen neuen mikrochemischen Nachweis von zweiwertigem Eisen mit Isonitrosodibenzoylmethan arbeiteten F. Vláčil und V. Hovorka[1] aus. — *Nachweis im Reagensglas*: Zu 5 ml 1%igem alkoholischem Reagens gibt man 2,5 ml 10%ige Na-acetatlösung und versetzt das entstandene gelb gefärbte Gemisch mit 5 ml der zu prüfenden Lösung. Nach etwa einer halben Minute schüttelt man gründlich mit 2 ml Benzol aus. Die blaue Färbung der Benzolschicht, in stärkerer Verdünnung grünstichig, zeigt Fe^{II} an. Empfindlichkeit 0,25 [D]^5. Grenzkonzentration 1:20000000. — *Tüpfelnachweis auf Filtrierpapier*: Auf Schwarzbandpapier (Schleicher & Schüll) gibt man einen Tropfen der Prüflösung und läßt sie völlig aufsaugen. Dann fügt man einen Tropfen Reagenslösung zu nebst einem Tropfen Na-acetatlösung oder bedampft mit Ammoniak. In Fe^{II}-Gegenwart bildet sich ein grüner Fleck (Blaufärbung der Fe-Verbindung und Gelbfärbung des Ammoniaksalzes des Reagenses). Empfindlichkeit 0,02 [B]^{0,03}. Grenzkonzentration 1:1500000. — *Nachweis auf Tüpfelplatte*: Man versetzt 1 Tropfen Reagens mit 1 Tropfen Na-acetat- und 1 Tropfen Prüflösung. Mit Hilfe einer Pipette, die Reste einer Ammoniaklösung an den Wänden enthält und durch die man durchblast, kann man statt Acetatlösung mit Ammoniak bedampfen. Grüne bis blaue Färbung. Empfindlichkeit: 0,01 [A]^{0,03}; 1:3000000. — *Nachweis von Fe^{III} als Fe^{II} in Salzen*: 5 ml der Fe^{III}-salzlösung versetzt man im Reagensglas mit 2,5 ml 18%iger $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-Lösung. Falls die Prüflösung sehr verdünnt ist, so wird gelinde erhitzt. Die reduzierte Lösung gießt man in ein Gemisch aus 5 ml Reagens und 2,5 ml Na-acetatlösung. Die blaue Färbung wird mit 2 ml Benzol ausgeschüttelt. Empfindlichkeit: 0,03 [A]^{0,03}; 1:1000000 oder 2 [D]^5; 1:2500000. — *Nachweis neben Cu-Salzen*: Da das Reagens mit Cu-Salzen unter Bildung oliv- bis smaragdgrüner Färbungen reagiert (mit Benzol ausschüttelbar), fällt man Kupfer als CuJ, das abfiltriert wird und beseitigt Jodüberschuß mit 5%iger NH_4HSO_3-Lösung. Auf der Tüpfelplatte pipettiert man die klare Lösung ab. Neben der 100fachen Cu-Menge betragen die Empfindlichkeiten: 0,02 [A]^{0,03}; 1:1500000 und 3 [D]^5; 1:1600000. — *Nachweis von Fe^{II} neben Fe^{III}*: Die Lösung darf auch die 1000fache Fe^{III}-Menge enthalten. Sie wird mit genügend gesättigter NaF-Lösung und dann mit 5 ml Reagens- und 2,5 ml Na-acetatlösung versetzt. Man schüttelt mit 2 ml Benzol aus. Nachweis auf Tüpfelplatte ist auch durchführbar. Empfindlichkeit: 0,03 [A]^{0,03}; 1:1000000 oder 1 [D]^5; 1:5000000. Zn-, Pb-, Mn-, Cr^{III}- und besonders Ag-Salze setzen die Empfindlichkeit des Fe^{II}-Nachweises im Reagensglas herab. Cd-, UO_2-, Ca-, Sr-, Ba-, Na-, K- und NH_4-Salze stören auch in 1000fachem Überschuß, Al- und Mg sogar in 10000fachem Überschuß nicht. Co- und Ni-Salze stören infolge Bildung von hellbraunen bzw. grünbraunen Niederschlägen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Nickelspuren in einem Gemisch von Kationen der dritten analytischen Gruppe verwendet V. T. Cvetko[2] das folgende Anreicherungs- und Trennungsverfahren. Die Lösung, welche Al-, Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Zn-Salze enthält, wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf 40—50 C erwärmt und mit einer Lösung von $K_3\,Fe(CN)_6$] bis zur grünblauen Färbung versetzt; der Reagensüberschuß wird mit Zn-Salz gefällt. Nach 10—15 min wird das Gemisch zentrifugiert, die klare Lösung verworfen und der Rückstand 2—3mal mit angesäuertem Wasser gewaschen. Der Ferricyanidniederschlag von Zn, Mn, Co, mitgefalltem Ni und geringen Mengen Fe wird 3mal mit Alkalilauge behandelt, zentrifugiert und 2mal mit Wasser gewaschen. Hierbei gehen [$Fe(CN)_6$]$^{3-}$-Ion, Zn und

[1] Chem. Listy **45**, 439 (1951) [Tschechisch].

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 297 (1951) [Russisch].

mit 0.1%iger Natriumsulfidlösung bis zur fast vollständigen Fällung von Fe versetzt. 3—4 min gekocht und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Citronensäure und Sulfid versetzt. Das Gemisch wird mit Chloroform und 1—2 Tropfen Dimethylglyoximlösung ausgeschüttelt und wäscht den Niederschlag 2—3mal mit Wasser. Das so erhaltene „Konzentrat" enthält geringe Mengen Fe, Spuren von Zn und gar kein Kupfer. Man gibt 1 ml 20%ige Citronensäurelösung und Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion zu, danach einige Tropfen gesättigte Dimethylglyoximlösung und extrahiert mit Chloroform. Die Lösung enthält nun 0—1 γ Fe und 0—3 γ Ni. Salzsäure versetzt und das Chloroform wird verdampft. In der erhaltenen wäßrigen Lösung bestimmt man Nickel, indem man einige Tropfen Ammoniak, Bromwasser und danach 1—2 Tropfen Dimethylglyoximlösung zusetzt, auf 10 ml verdünnt und colorimetriert. *A. Tananaev.*

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Bestimmung von Säureamiden nahmen M. Hikai und R. Hayano unter Benutzung einer Mikro-Kjeldahl-Apparatur vor, indem die betreffenden Verbindungen (2—3 mg) mit 10 ml 40%iger Natronlauge zersetzt wurden. Das entstandene Ammoniak wurde in 20 ml 2%iger Borsäure aufgefangen. Der Fehler betrug ± 0,5%. Ermitteln ließ sich so der Stickstoffgehalt u. a. von $HCONH_2$, $CH_3{\cdot}CONH_2$, $C_6H_5{\cdot}CONH_2$, $(HCONH)_2$, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2$, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_3$, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$, Nicotinsäureamid. — Harnstoff, Kaliumpyroxalamid und $C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CONHCH_2COOH$ ergaben keine brauchbaren Resultate; es wurde nur ein kleiner Bruchteil des vorhandenen Stickstoffs oder gar kein Stickstoff gefunden. *H. Feigao.*

Zur Identifizierung von Dichloräthan führen V. A. Nazarenko und S. B. Lavrik[1] drei Reaktionen aus: 1. die Umwandlung in Äthylenglykol durch Erwärmen mit Soda unter Druck; Äthylenglykol wird anschließend mit Perjodat zu Formaldehyd oxydiert; 2. die Umwandlung in Acetylen beim Erwärmen mit Alkali unter Druck; Acetylen wird als Acetylid bestimmt; 3. die Umwandlung in Äthylendiamin beim Erwärmen mit Ammoniak; die Feststellung von Äthylendiamin erfolgt als Kaliumsalz[2]. Die beiden letzten Reaktionen können auch zur Feststellung von 1,2-Dichloräthan in wäßrigen Lösungen dienen.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **71**. 765 (1951) [Japanisch]. Takamine Res. Lab., Sankyo Co., Ltd. Nach der engl. Zus.-fass. referiert.

[2] Ž. anal. Chim. **7**. 92 (1952) [Russisch].

Reaktion 1. Man erwärmt 0,5 ml wäßrige Lösung von 1,2-Dichloräthan mit 0,5 ml 10%iger Sodalösung 1 Std in zugeschmolzener, 1 ml großer Ampulle im siedenden Wasser. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit in ein Reagensglas übergeführt, 6- 7 Tropfen Schwefelsäure (1 : 8) werden bis zur sauren Reaktion zugegeben, danach 2 Tropfen 5%ige Lösung von Kaliumperjodat in 1 n Schwefelsäure. Nach 5 min wird mit einigen Tropfen gesättigter schwefliger Säure entfärbt und 2 Tropfen Fuchsinschwefelsäure werden zugegeben. In Gegenwart von Dichloräthan färbt sich die Lösung rosa. Empfindlichkeit 0,4 mg bei einer Verdünnung von 1 : 1200.

Reaktion 2. Man erwärmt 0,5 ml wäßrige Lösung von 1,2-Dichloräthan mit 0,5 ml 30%iger Natronlauge 30 min in zugeschmolzener, 1 ml großer Ampulle in siedendem Wasser. Nach dem Abkühlen überführt man den Inhalt in ein Reagensglas, versetzt tropfenweise mit 30%iger Essigsäure bis zur sauren Reaktion und gibt 2 Tropfen ammoniakalische Kupferlösung zu. In Gegenwart von Dichloräthan entsteht eine kirschrote Färbung bzw. ein Niederschlag. Empfindlichkeit 0,25 mg bei einer Verdünnung von 1 : 2000. Zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferlösung löst man 1 g Cu $(NO_3)_2$ und 4 g $NH_2OH \cdot HCl$ in wenig Wasser, gibt 5 ml 20%ige NH_3-Lösung zu und verdünnt mit Wasser auf 50 ml.

Reaktion 3. Man erwärmt 1 Tropfen 1,2-Dichloräthan (0,001—0,005 ml) mit 0,5 ml 25%igem Ammoniak 1 Std in zugeschmolzener Ampulle in siedendem Wasser. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand in 1—2 Tropfen Wasser gelöst. Man versetzt danach 1 Tropfen Lösung mit 1 Tropfen Kaliumwismutjodidlösung. Es entsteht eine amorphe Trübung, die anschließend in Form von blutroten Kristallen ausfällt. — Die Bildung von Äthylenglykol und Äthylendiamin ist spezifisch für 1,2-Dichloräthan, während die Bildung von Acetylen auch bei 1,1-Dichloräthan und 1,1,2-Trichloräthan eintritt.

Trennung von 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dibromäthan. Man erwärmt 1 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit oder 0,5 ml wäßrige Lösung mit 0,5 ml 25%igem Ammoniak 1 Std in zugeschmolzener Ampulle in siedendem Wasser. Die Flüssigkeit wird dann eingedampft, der Rückstand mit 2 Tropfen Wasser gelöst. Die Reaktion auf Chlor wird mit Diphenylcarbazid nach Bildung von Chromylchlorid und die Reaktion auf Brom mit Fluorescein durchgeführt. A. Trofimow.

V. I. Kuznecov und Z. M. Pimenova[1] beschreiben *folgende Farbreaktion auf Dichloräthan*: Bei 3—4 min langem Erwärmen von 0,2—0,3 ml Chinolin mit 1 Tropfen 1,2-Dichloräthan oder Dichloräthan enthaltendem Lösungsmittel auf 200° entsteht eine intensive rote Färbung, die auf die Bildung von Cyaninfarbstoffen zurückzuführen ist. Es kann auf diese Weise noch 0,1 mg Dichloräthan festgestellt werden. *Zur Erfassung von Dichloräthan in der Luft* wird diese (1—2 Liter) durch ein 10—12 cm langes und 0,5 cm starkes Glasrohr geleitet, welches Glaswolle und eine 2—3 cm lange Schicht von feinen Silicagelkörnern enthält. Die Füllung wird mit einigen Tropfen Chinolin befeuchtet und auf 200° C erhitzt. Bei Anwesenheit von Dichloräthan färbt sich die Silicagelschicht nach 2—3 min rot. Lösungsmittel wie 1,1-Dichloräthan, Chloroform, Benzol, Toluol, Alkohole und Ester geben diese Reaktion nicht. A. Trofimow.

Für die Bestimmung kleiner Konzentrationen von Carbonylverbindungen empfehlen H. R. Roe und J. Mitchell jr.[2] ein Verfahren, das bereits von R. E. Byrne[3] für die Bestimmung von *Acetonspuren* in wäßrigen Lösungen angewendet

[1] Ž. anal. Chim. **7**, 89 (1952) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1758 (1951). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.

[3] Analyt. Chemistry **20**, 1245 (1948).

worden ist. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung der Carbonylverbindungen mit Hydroxylaminhydrochlorid, wobei unter Bildung des Oxims Salzsäure frei wird, die eine entsprechende Änderung des p_H-Wertes der Lösung veranlaßt. Diese Änderung wird gemessen. Äquimolekulare Konzentrationen der meisten Carbonylverbindungen geben in dem gleichen Lösungsmittel gleiche Änderungen des p_H-Wertes. In verschiedenen Lösungsmitteln zeigen sich kleine Abweichungen in dem Sinne, daß unpolare Lösungsmittel (Dioxan, Benzol) etwas höhere p_H-Änderungen geben als polare Lösungsmittel (Wasser, Methanol). Die Diketone zeigen gewisse Unregelmäßigkeiten: *Diacetyl* reagiert, als ob es nur eine CO-Gruppe hätte. Bei *Acetylaceton* und *Acetonylaceton* ist die zweite CO-Gruppe an der Reaktion etwas mitbeteiligt. *Acetophenon*, *Benzil*, *Äthyl-* und *Propylketone* reagieren innerhalb 5 min unvollständig. Säuren stören die Carbonylbestimmung, indem sie zu hohe Werte veranlassen, puffernde Substanzen erniedrigen die Resultate. — *Ausführung.* Man mischt 1 ml 0,5 n $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung mit 10 ml Wasser und bestimmt den p_H-Wert (Glaselektrode), der im Bereich 3,65–3,75 liegen soll (Blindwert). Dann mischt man 10 ml Probe zu, die nicht mehr als 0,23 Millimole Aldehyd oder Keton enthalten sollen, läßt 5 min unter Rühren stehen und bestimmt wieder den p_H-Wert. Aus der Abnahme des p_H-Wertes kann an Hand einer Eichkurve die Carbonylkonzentration in Millimolen/ml festgestellt werden. Von Proben, die mehr als 0,23 Millimole Carbonyl in 10 ml enthalten, nimmt man kleinere Anteile und ergänzt mit dem carbonylfreien Lösungsmittel auf 10 ml. — Die Resultate sind auf $\pm 2\%$ relativ reproduzierbar. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Oxalsäure in Gegenwart von Citronensäure modifiziert C. M. Vega[1] die Methodik von M. Paget und R. Berger[2]. Diese Methode wird dann angewandt, wenn Notwendigkeit einer Bestimmung kleiner Mengen von Oxalsäure, die als Verunreinigungen mitunter in Proben von Citronensäure auftreten, vorliegt; nach der Pharmacopoea Britannica aus dem Jahre 1948 wird der Nachweis folgendermaßen durchgeführt: Man löst 1 g Citronensäure in 1 ml Wasser und 1 ml 90%igem Alkohol und fügt 0,2 ml einer Calciumchloridlösung hinzu. Innerhalb einer Stunde soll die Lösung klar bleiben. Der Verf. arbeitet die Methode von Paget-Berger folgendermaßen um: Man löst 1 g Citronensäure in 4 ml Wasser gibt 2 ml Salzsäure und nach 1 min etwa 1 g granuliertes Zink hinzu. Nach einer Einwirkungszeit von 2 min wird die Lösung in ein Gefäß dekantiert, in dem sich 0,25 ml einer wäßrigen Lösung von 1% salzsaurem Phenylhydrazin befinden. Diese Mischung wird zum Sieden erhitzt, rasch abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Salzsäure und 0,25 ml einer Kaliumferricyanidlösung versetzt. Es darf sich keine Rotfärbung bilden. Mit dieser Methode lassen sich 0,1–0,05 g Oxalsäure auf 100 g Citronensäure gut erkennen. Eine noch höhere Empfindlichkeit erzielt man, wenn man den eventuell gebildeten Farbstoff mit Chloroform extrahiert. Auch die anfänglich mitgeteilte Nachweismethode von Oxalsäure als Calciumverbindung wurde von dem Verf. dahin abgeändert, daß er zu der wäßrigen Lösung von Citronensäure in 20 ml noch 4 ml Ammoniak und 1 ml Calciumchloridlösung hinzusetzte. Dadurch war es möglich, noch 0,001 g Oxalsäure mit Sicherheit zu erkennen. E. Baertich.

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Kohlenhydrate mit Anthronschwefelsäure hat bisher wegen der Dunkelfärbung des Reagenses Schwierigkeiten bereitet. F. A. Loewus[3] empfiehlt deshalb eine Methode, bei der Anthron

[1] Rev. farmacéut., B. Aires **93**, 22 (1951).

[2] J. Pharmac. Chim. **27**, 677 (1938).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 219 (1952). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

nicht mehr in Schwefelsäure, sondern in Äthylacetat gelöst wird. Zu 2 ml der Kohlenhydratlösung (hinsichtlich der zu erwartenden Färbung höchstens 80 μg Glucose entsprechend) gibt man im Reagensglas 0,5 ml 2%ige Anthronlösung in Äthylacetat und unterschichtet mit 5 ml konz. Schwefelsäure. Man wirbelt bis zur völligen Durchmischung auf und photometriert nach 10 min (λ 620 mμ). Die Äthylacetatlösung des Anthrons hält sich einige Wochen unverändert. J. Koch.

Für die Bestimmung der Sedoheptulose (d-altro-d-fructo-heptose) entwickelten A. Nordal und R. Klevstrand[1] ein colorimetrisches Verfahren, das auf Messung der mit einem Orcin-Salzsäurereagens entstehenden typischen Farbe beruht (Absorptionsmaximum 660 mμ). Da die Sedoheptulose selbst bis jetzt nicht kristallisiert erhalten worden ist, verwenden die Verfasser als Standardlösung Dibenzalsedosan. Das Reagens ist wie folgt zusammengesetzt: 1 g Orcin, 0,08 ml Ferrichloridlösung mit 10,3% Eisen, 38%ige Salzsäure auf 500 ml. Um Pflanzenmaterial zu untersuchen, werden 0,05—0,2 g der frischen Proben, die 1—2% Sedoheptulose enthalten sollen, mit 2—4 ml Chloroform $^1/_2$ min zentrifugiert. Danach läßt man das Chloroform in einem Mörser verdunsten, verreibt mit 1 g Quarzsand, zentrifugiert wieder und saugt die klare Lösung auf eine Glasnutsche, die mit 0,5 g Asbest bedeckt ist. Der Rückstand im Quarzsand wird noch 1—2 mal mit Wasser ausgezogen und die Filtrate werden auf 50 ml aufgefüllt. Hiervon entnimmt man 1,0 ml oder weniger und kocht mit 2 ml Orcinreagens genau 15 min im Wasserbad, dann kühlt man rasch unter einem Wasserstrahl, gibt 5 ml Amylalkohol zu und schüttelt in einem Scheidetrichter aus; das Reagensglas wird mit 5 ml Wasser nachgespült. Man schüttelt 10 sec, läßt 5—10 min stehen, filtriert die Amylalkoholschicht und mißt mit Filter S 61 bei 1 cm Schichtdicke. Die Genauigkeit der Methode beträgt 2%. Die angegebenen Reaktionsbedingungen wurden als optimal ermittelt, alle Änderungen in der Kochzeit oder Salzsäurekonzentration usw. bedingen wesentliche Fehler. K. Hinsberg.

Zum Nachweis der α-Aminosäuregruppe eignet sich, wie M. Masui[2] bemerkt, die Tatsache, daß in Anwesenheit der Aminosäure aus einer mit Zusatz von 20—30% Wasserstoffperoxyd versehenen alkalischen Kupfer-Lösung von p_H 9,2 und darüber nicht der gewohnte dunkelbraune Niederschlag von $CuO \cdot H_2O$ erscheint, sondern die Lösung blau und klar bleibt. Da andere Verbindungen mit Ausnahme von Citronensäure und von Zuckersäuren keine derartige Wirkung zeigen, können auf diese Weise noch 0,05—0,25 mg α-Aminosäure (vom Molekulargewicht 200) nachgewiesen werden. H. Zellner.

Über den Nachweis von Aldehyden durch Farbreaktionen mit Orcin stellten A. Bevenue und K. T. Williams[3] Untersuchungen an. Als Reagens wird eine Lösung von 0,5 g Orcin und 15 g Trichloressigsäure in 100 ml wassergesättigtem 1-Butanol benützt. Auf ein quantitatives Filterpapier werden mit einer Platinöse oder für qualitative Untersuchungen mit einem Glasstab etwa 3 ml der Probe in alkoholischer Lösung aufgebracht. Das Filterpapier wird dann mit dem Orcinreagens besprüht und im Trockenschrank getrocknet. Je nach Temperatur und Trockenzeit treten bei den verschiedenen Aldehyden unterschiedliche Färbungen von Braun über Orangerot bis Gelb auf. Die Reaktionen gestatten besonders in folgenden Fällen selektive Nachweise: *Zimtaldehyd* gibt, je nach Temperatur und Zeit, entweder ein leuchtendes Orange oder eine tiefgelbe Farbe; *p-Dimethyl-*

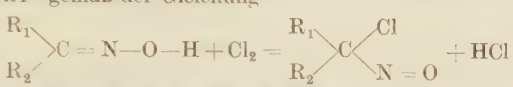
[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 411 (1950).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 155 (1952) [Japanisch]. Universität Tokyo. Nach der engl. Zus.fass. referiert.

[3] Chemist-Analyst **41**, 5 (1952).

aminobenzaldehyd liefert entweder eine blutrote oder eine purpurne bis braune Farbe; *p-Oxybenzaldehyd* gibt Lachsfarbe oder orangebraune Färbung. W. Grütz.

Oxime lassen sich colorimetrisch bestimmen, indem man sie nach O. Wichterle und M. Hudlický[1] gemäß der Gleichung



mit Chlor umsetzt und die Extinktion der entstandenen Nitrosoverbindung mißt. Als Chlorierungsmittel empfehlen J. Roček und O. Wichterle[2] für die Analyse neutraler oder basischer Proben 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin und für die Analyse mineralsaurer Proben gechlorten Harnstoff. Chloriert man Oxime mit den genannten Mitteln unter vertauschten Bedingungen, dann verläuft die Reaktion gestört. Gechlorten Harnstoff stellt man durch Chlorieren einer wäßrigen Suspension von Harnstoff unter Kühlung her. Gechlorter Harnstoff ist kein chemisches Individuum, sondern ein undefiniertes Stoffgemisch, das unbeständig ist und dessen chlorierende Wirkung mit der Zeit abnimmt. Zur Darstellung von 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin löst man 100 g feuchtes Dimethylhydantoin in einer Lösung von 150 g wasserfreier Soda in 1300 ml Wasser. Nach Zusatz von aktiver Kohle filtriert man und leitet in das Filtrat einen langsamen Chlorstrom solange ein, bis die Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man verwendet eine 5%ige Lösung des Präparates in Eisessig. Zur Analyse einer „sauren" Probe gibt man in einen 50 ml-Meßkolben eine gehörige Menge 98%iger Schwefelsäure und fügt die in 5 ml Essigsäure gelöste Oximprobe (sie enthält z. B. 56,6 mg Cyclohexanonoxim) und 0,1—0,4 ml gechlorter Harnstofflösung zu. Nach etwa 1 min versetzt man mit 30 ml Wasser, füllt mit Essigsäure zur Marke auf und photometriert. Zur Analyse einer „neutralen" Probe stumpft man die gegebenenfalls freie Mineralsäure enthaltende Oximprobe mit einer 2,5 m Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig ab, fügt 4 ml der 5%igen Lösung von 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin zu, verdünnt nach 1—2 min mit 30 ml Wasser, füllt mit Essigsäure auf 50 ml auf und photometriert. Die Verfasser arbeiten mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Lange unter Verwendung von Rotfiltern. Die Oximwerte sind einer Eichkurve zu entnehmen. R. Lang.

Die Ortsbestimmung der Sulfogruppe in Alkylarylsulfonsäuren ist nach D. Jouslin[3] durch eine Ätznatronschmelze möglich, da durch diese nur die am Benzolkern sitzende Sulfogruppe unter Phenolbildung abgespalten wird. *Arbeitsweise.* Etwa 300 mg des Analysenmaterials (als Na-Salz) werden mit NaOH in Pastillenform (etwa 20 Stück ~2 g) in einem Nickeltiegel gemischt und in einem elektrischen Tiegelofen ungefähr 10 min lang bei rund 350° C gehalten. Liegt ammoniakhaltiges Material vor, so wird vorher durch etwa 1 Std langes Erhitzen auf dem Wasserbad NH_3 völlig ausgetrieben. Zur Vermeidung von Fehlern muß der Tiegel zum Erkalten nach der Schmelze sofort dem Ofen entnommen werden. (Im Falle von Laurylsulfonat soll die Schmelze vor der Weiterbehandlung mit Äther ausgezogen werden, da der abgespaltene Alkohol Brom verbrauchen würde.) In einem Erlenmeyer-Kolben wird die Schmelze gelöst, die Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf 50 ml aufgefüllt. Nun fügt man 25 ml einer 5%igen Bromlösung in

[1] Chem. obzor. **19**, 205 (1944).

[2] Chem. Listy **45**, 260 (1951) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.

[3] Chim. analytique **34**, 34 (1952).

CCl_4 hinzu und führt unter kräftigem Schütteln des verschlossenen Kolbens innerhalb 2 min die Bromierung zu Tribromphenol durch. Zur Bestimmung des Bromüberschusses setzt man 30—40 ml einer 10%igen KJ-Lösung zu und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. Eine mitlaufende Blindprobe von 25 ml Bromlösung ergibt aus der Differenz beider Bestimmungen den Phenolgehalt, da auf eine Sulfongruppe (bzw. 1 Phenol) 6 Atome Br verbraucht werden: 1 ml 0,1 n Thiosulfat entspricht 0,00156 g Phenol. H. Zellner.

Zur Bestimmung organischer Peroxyde haben D. Barnard und K. R. Hargrave[1] ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel beruht, nachdem sich in Untersuchungen zahlreicher anderer Forscher herausgestellt hatte, daß die sonst häufig angewandten Eisen(II)-Verbindungen, Jodwasserstoff oder Jodide infolge mannigfacher Nebenreaktionen unzuverlässige Werte ergeben. *Ausführung.* Eine 0,75—1,0 Milliäquivalent Peroxyd entsprechende Substanzeinwaage löst man in 10 ml Eisessig, evakuiert das Lösegefäß (250 ml) auf etwa 20 mm Restdruck, füllt es wieder mit Stickstoff, fügt 15 ml 0,1 n Zinn(II)-chloridlösung hinzu [11,3 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 75 ml Salzsäure (D 1,18) im Liter, unter Stickstoff aufbewahren], wiederholt das Evakuieren und Füllen mit Stickstoff noch 3mal und läßt 1 Std bei Zimmertemperatur stehen (bei Benzoylperoxyd, das langsamer reagiert, 1 Std bei 80° C). Danach fügt man eine siedendheiße Mischung aus 5 ml Eisen(III)-alaunlösung (200 g Salz + 60 ml konzentrierte Schwefelsäure + Wasser zu 1 Liter), 1 g Ammoniumchlorid (als Katalysator) und 45 ml Wasser hinzu, hält das Ganze 30 sec auf 75° C, kühlt schnell und versetzt mit 10 ml einer Mischung aus 75 ml Orthophosphorsäure, 75 ml konzentrierter Schwefelsäure und 350 ml Wasser. Das aus dem überschüssigen Zinn(II)-salz durch Umsetzung mit dem Eisen(III)-alaun gebildete Fe^{++} titriert man mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung nach Zusatz von Diphenylaminsulfonsäure als Indicator. Daneben wird auf dieselbe Weise eine Blindbestimmung ausgeführt, um den genauen Sn^{++}-Gehalt der Reduktionslösung zu erhalten. — Ebenso wie mit Eisen(II)-salzen und Jodid-Ionen kann man auch mit Sn^{++} als Reduktionsmittel nur Monoalkyl-, aber keine Dialkylperoxyde analysieren. Auf autoxydierte Olefine ist die neue Methode gut anwendbar. Falls der Peroxydgehalt von Kohlenwasserstoffen, die mit Eisessig nicht mischbar sind, bestimmt werden soll, kann man Benzol als Lösungsmittel verwenden, muß dann aber 2 Std lang schütteln. — Nach Zugabe der Eisenalaunlösung darf man nicht länger als die vorgeschriebenen 30 sec bei 75° C reagieren lassen, weil sonst zu niedrige Werte dadurch entstehen können, daß der aus dem Peroxyd gebildete Alkohol etwas von dem überschüssigen Fe^{3+} zu Fe^{++} reduzieren kann. — Ketone, primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Olefine, Carbonsäuren, Thioäther, Sulfoxyde und Sulfone stören nicht; nur Aldehyde werden in geringem Maße von Sn^{++} reduziert und verursachen dadurch relativ 1—2% zu hohe Werte. Davon abgesehen beträgt die Fehlergrenze der Methode relativ ±0,5%. F. Neumann.

Für die Bestimmung von Sulfoxyden entwickelten D. Barnard und K. R. Hargrave[2] auf der Reduktion mit Titan(III)-salzlösung beruhende Verfahren. Gesättigte und ungesättigte Sulfoxyde verhalten sich dabei verschieden. Die gesättigten Sulfoxyde versetzt man mit einer gemessenen überschüssigen Menge Titan(III)-Lösung in salzsaurer oder acetatgepufferter Lösung, fügt einen Überschuß an Eisen(III)-salz zu und titriert das entstandene Eisen(II)-salz mit

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 5, 476 (1951). Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 5, 536 (1951). Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City (England).

Dichromatlösung. Ungesättigte Sulfoxyde geben bei dieser Arbeitsweise zum Teil um 5—20% zu niedrige Resultate. Richtige Werte werden dagegen bei diesen Verbindungen erhalten, wenn man die Reduktion mit Titan(III)-Ion in Gegenwart einer ausreichenden Menge Rhodan-Ion durchführt. Der Titan(III)-Überschuß wird mit Eisen(III)-salzlösung zurücktitriert.

Verfahren A für gesättigte Verbindungen. Eine Probe, die 0,7—1,0 m-Äquivalente Sulfoxyd enthält, löst man mit 10 ml Eisessig in einem 250 ml ERLENMEYER-Kolben, der mit Schliffstopfen und Hahnansatz versehen ist. Man saugt dann nach Evakuierung auf 20 mm Druck Stickstoff ein, worauf man 15 ml 0,1 n Titan(III)-chloridlösung, die 5% Salzsäure (D 1.18) enthält und unter Stickstoff aufbewahrt wird, einpipettiert. Man erneuert die Stickstoffüllung noch 2mal und taucht dann den Kolben zu einem Drittel für 1 Std in ein 80° C warmes Wasserbad. Hierauf setzt man eine kochende Lösung zu, die durch Verdünnen von 5 ml Eisenalaunlösung[1] mit Wasser auf 50 ml verdünnt erhalten wurde, und kühlt nach 30 sec schnell ab. Man gibt noch 10 ml Phosphorsäurelösung[1] und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, schüttelt kräftig und titriert das entstandene Eisen(II)-salz mit 0,05 n Dichromatlösung unter Verwendung von 6 Tropfen Diphenylaminsulfonsäure als Indicator. In gleicher Weise prüft man ein Blindmuster des Lösungsmittels, das höchstens 0,1 ml der Titrationslösung verbrauchen darf. Aus der Titerdifferenz zwischen Blindmuster und Prüflösung berechnen sich die Prozente Sulfoxyde.

Verfahren B für ungesättigte Verbindungen. Zu dem wie oben angesetzten Muster mit Essigsäure gibt man 1,5 ml 3 m Ammoniumrhodanidlösung und reduziert wie bei A mit Titan(III)-Lösung. Die erhitzte Lösung titriert man direkt mit 0,05 n Eisen(III)-alaunlösung zurück, wobei man unter magnetischem Rühren einen kräftigen Stickstoffstrom durch den Titrationskolben leitet. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die Farbe von Eisenrhodanid bestehen bleibt. H. ZELLNER.

Die Analyse von Gemischen von organischen Peroxyden und Sulfoxyden ist nach D. BARNARD und K. R. HARGRAVE[2] durch Kombination der oben für die einzelnen Bestandteile ausgearbeiteten Methoden möglich.

Bestimmung von Hydroperoxyden und gesättigten Sulfoxyden. Die Probe wird in Essigsäure in solcher Menge gelöst, daß 10 ml des aliquoten Teils nicht mehr als 1,2 Milliäquivalente jeder Komponente enthalten. In zwei 250 ml-ERLENMEYER-Kolben werden je 10 ml Prüflösung pipettiert. Hierauf evakuiert man sie auf 20 mm Hg und füllt mit Stickstoff. Nachdem man in jeden Kolben 15 ml 0,1 n Zinn(II)-chloridlösung eingefüllt hat, evakuiert man sofort wieder und füllt mit Stickstoff. Dies wird noch einmal wiederholt. Man beläßt 1 Std bei Raumtemperatur und bestimmt im ersten Kolben den $SnCl_2$-Überschuß, wie S. 146 angegeben. — In den zweiten Kolben gibt man 15 ml 0,1 n $TiCl_3$-Lösung, erneuert die Füllung mit Stickstoff noch 2mal und hält 1 Std lang bei 80° C verschlossen. Man fügt 10 ml der Alaunstammlösung, 1 g NH_4Cl und 40 ml Wasser zu, beläßt 30 sec bei 75° C und kühlt ab. Nach Zugabe von 20 ml Phosphorsäure und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff wird kräftig geschüttelt. Das in diesem Falle dem Überschuß an Sn^{II}- und Ti^{III}-chlorid äquivalente Fe^{II}-Ion wird wieder mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. In gleicher Weise müssen jeweils Blindproben durchgeführt werden. Bedeuten *a* die $SnCl_2$-Menge der Blindprobe, *b* die der $SnCl_2$- und $TiCl_3$-Menge der Blindprobe, *c* den $SnCl_2$-Überschuß und *d* den Überschuß an $SnCl_2$ und $TiCl_3$, alle in Milliliter 0,05 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung ausgedrückt, so ist die Menge Peroxyd in Gramm des aliquoten Anteils:

[1] Über anzuwendende Konzentrationen der Reagenzien vgl. das vorherg. Referat.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 23 (1952). Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City (England).

$$\text{Gew. Peroxyd} = \frac{(a - c) \times \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Normalität} \times \text{Mol.-Gew. des Peroxyds}}{2000}$$

die Menge an Sulfoxyd in Gramm des aliquoten Teils =

$$\frac{[(b - d) - (a - c)] \times \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Normalität} \times \text{Mol.-Gew. des Sulfoxyds}}{2000}.$$

Bestimmung von Hydroperoxyden und ungesättigten Sulfoxyden. Zwei aliquote Anteile der Prüflösung werden genau nach dem oben angegebenen Verfahren bis zu dem Stadium der Zugabe von $TiCl_3$-Lösung in den zweiten Kolben behandelt. Man setzt 1,5 ml 3 m Ammoniumthiocyanatlösung und dann 1,5 ml 0,1 n $TiCl_3$-Lösung zu. Nach Einleitung von Stickstoff in üblicher Weise wird der Kolben wie angegeben verschlossen und 1 Std lang bei 80° C gehalten. Nun setzt man 30 ml Salzsäure (D. 1,18) und 1 g NH_4Cl zu und titriert in raschem Stickstoffstrom bei etwa 80° C den $SnCl_2$- und $TiCl_3$-Überschuß mit 0,05 n Eisen(III)-alaunlösung zurück. Der Endpunkt ist durch das Auftreten der ersten beständigen Eisen(III)-thiocyanatfärbung bei gründlichem Rühren gekennzeichnet. Blindversuche werden in gleicher Weise ausgeführt. Die Berechnung erfolgt nach obigen Formeln.

H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Spektrophotometrische Studien an wäßrigen Lösungen von Rohrzucker. Nachdem von F. W. Zerban, L. Sattler und J. Martin[1] beschrieben wurde, wie die Farbe einer wäßrigen Lösung von *raffiniertem* Zucker durch Absorption bei 560 mμ bestimmt werden kann und aus der Lichtdurchlässigkeit Klarheit und Reinheit zu errechnen sind, zeigen F. W. Zerban, J. Martin, C. Erb und L. Sattler[2] an 102 Proben von *rohem* Rohrzucker, daß ähnlich wie bei raffiniertem Zucker die Klarheit in der gleichen Weise abnimmt, wie die Absorption bei 560 μm zunimmt. Die Farbe von Rohzucker kann daher ebenso bestimmt werden wie es von H. H. Peters und F. P. Phelps[3] für raffinierten Zucker beschrieben wurde.

J. Koch.

In Beiträgen zur colorimetrischen Bestimmung von Ketohexosen untersuchen H. Thies, S. W. Souci und G. Kallinich[4] die Reaktionsprodukte, die bei der Farbreaktion der Fructose und fructosehaltigen Kohlenhydrate (Inulin, Saccharose) mit Diphenylamin-Salzsäure nach A. Ihl[5] und A. Jolles[6] auftreten. In allen Fällen von ketosehaltigen Kohlenhydraten werden Rohfarbstoffe mit mindestens 4 verschieden gefärbten Komponenten in unterschiedlichen Mengen gebildet, nämlich blau gefärbte Farbstoffanteile von Schwarzblau und Marineblau, ein braun gefärbter Anteil von huminartigen Zersetzungsprodukten der Fructose

[1] Analyt. Chemistry **23**, 308 (1951). New York Sugar Trade Labor., New York, N. Y. u. Brooklyn College, Brooklyn, N. Y.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 168 (1952).

[3] Bur. Standards Technol. Paper **338** (1927).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **94**, 240 (1952). Univ. München u. Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchem. München.

[5] Chemiker Ztg. **9**, 451 (1885).

[6] Ber. dtsch. pharm. Ges. **19**, 484 (1909).

und ein grüner. Die blaue Hauptfarbstoffkomponente und der grüne Farbstoffanteil besitzen etwa das gleiche Absorptionsvermögen, der braune aber ein merklich geringeres. Da letzterer außerdem bei Saccharose in relativ größeren Mengen gebildet wird als bei Fructose und Inulin, erklären sich hieraus die beobachteten, gegebenenfalls erheblichen Analysenfehler und verlangen bei der colorimetrischen Bestimmung von Fructose eine gebührende Beachtung. REICHARD.

Zur Bestimmung von Invertzucker in reinem und Rohzucker empfehlen M. BORGHI und V. MAURANDI[1] die Oxydation mit LUFFscher Kupferlösung, bei deren niedriger Alkalität (p_H 10) die Oxydation des Invertzuckers unter den unten angegebenen Bedingungen nach einer stöchiometrischen Reaktion erfolgen soll, nämlich unter Bildung von Arabonsäure, Kohlendioxyd und Wasser nach der Gleichung: $3\ OH^- + 6\ Cu^{++} + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3\ H^+ + 6\ Cu^+ + C_5H_{10}O_5 + CO_2 + H_2O$. Man titriert nach der Reduktion das zweiwertige Kupfer jodometrisch.

In einen 300 ml-Kolben gibt man 20 ml von dem üblichen LUFFschen Reagens und fügt 50 ml Zuckerlösung mit nicht mehr als 0,05 g Invertzucker hinzu, die man mit neutralem Bleiacetat geklärt und dann sorgfältig entbleit hat. Man verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler, erhitzt unter sorgfältigem Vermeiden lokaler Überhitzungen genau 10 min zum Sieden auf direkter Flamme und kühlt dann in einem Kühlbad auf 18—20° C ab. Hierauf fügt man 2,5 ml Rhodanidjodidlösung zu, die durch Lösen von 10 g KJ + 60 g KSCN in 250 ml Wasser und Zufügen von 2 ml n NaOH-Lösung zur Stabilisierung hergestellt wird. Dann gibt man tropfenweise 15 ml 15%ige Schwefelsäure unter lebhaftem Schütteln zu. Um Überschäumen zu vermeiden, verfahren die Verfasser so, daß sie zur erkalteten Lösung unter Schütteln nach und nach bis höchstens 5 ml Säure zusetzen und der noch leicht alkalischen Lösung (erkennbar an der blauen Färbung des Cu(II)-Citratkomplexes) die Rhodanidjodidlösung sowie, zuerst langsam, dann rasch, die restlichen 10 ml Säure zufügen. Die Titration mit Thiosulfat erfolgt bis zur 60sec lang beständigen Blaufärbung der Stärke. Eine Blindprobe wird ebenso durchgeführt, jedoch ohne Kochen des Gemisches. Die Differenz der verbrauchten ml Thiosulfat ergibt die Menge Cu_2O. Die Versuche mit Invertzucker und reiner Glucose ergaben, daß 1 Mol Zucker entsprechend obiger Gleichung 6 Oxydationsäquivalente verbraucht. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht also 3 mg Invertzucker oder umgekehrt, 10 mg Invertzucker bzw. Glucose entsprechen 3,33 ml 0,1 n Thiosulfatlösung. (Der experimentell gefundene Wert ist 3,325 ml.) Trägt man im Koordinatensystem auf der Abszisse die Saccharosemenge in g und auf der Ordinate die mg Invertzucker auf, die bei der partiellen Hydrolyse der Saccharose durch Kochen entstehen, ausgedrückt in ml Thiosulfatverbrauch, so erhält man aus dem Verhältnis mg Invertzucker g Saccharose als Wert für den Richtungskoeffizienten 0,5. Die Gleichung lautet sonach $i = 3\,c - 0{,}5\,s$, worin i die anwesende Invertzuckermenge in mg, c den Thiosulfatverbrauch in ml und s die beim Versuch vorhandene Saccharosemenge in g bedeuten. — *Zur Mikrobestimmung von Invertzuckermengen von 0,1—0,05%* in Rohrzucker werden 10 ml Zuckerlösung mit 5 g Zucker in einem 100 ml-Kolben mit 5 ml LUFFschem Reagens aus einer Mikrobürette und 25 ml Wasser aus einem Meßzylinder versetzt. (Das Gesamtlösungsvolumen vor dem Erhitzen muß ebenso wie bei der Makromethode 3,5mal so groß sein wie das Volumen des zugesetzten LUFFschen Reagenses.) Hierauf wird wie bei der Makromethode verfahren. Zur Titration nimmt man 1 ml Rhodanidjodidlösung, 10 ml 15%ige Schwefelsäure und 0,033 n Thiosulfatlösung. Es gilt die empirische Beziehung: $i = c - 0{,}5\,s$; die Symbole haben die obige Bedeutung. H. FREYTAG.

[1] Ind. saccarif. ital. 44, 158 (1951). Lab. Chim. S. P. Z., Genua.

Zur Wasserbestimmung im Honig sind nach J. A. TORRENT[1] die mit längerer Erwärmung der Probe verbundenen Verfahren auszuschließen, weil infolge Inversion von vorhandenem Rohrzucker beträchtliche Fehler entstehen können. Der Verfasser empfiehlt die *refraktiometrische Bestimmung*, die bereits von H. CHATAWAY[2] vorgeschlagen wurde. Die gut durchgemischte Probe wird, wenn flüssig, direkt auf das Refraktometer (von ABBÉ-Zeiss) aufgegeben. Kristalline Proben werden zunächst durch Erwärmen auf etwa 40° C verflüssigt. Die Messungen erfolgen bei 20° C. Zwischen den Refraktionswerten und den Wassergehalten besteht in den Grenzen n_D = 1,5035 (13,2% H_2O) und n_D = 1,4880 (19,4% H_2O) streng lineare Abhängigkeit derart, daß einer Abnahme der Brechungszahl um den Wert 0,0001 eine Zunahme des Wassergehaltes um 0,04% entspricht. Zwischen n_D = 1,4880 (19,4% H_2O) und n_D = 1,4844 (21,0% H_2O) entspricht der Abnahme der Brechungszahl um 0,0001 die etwas abweichende Zunahme des Wassergehaltes um 0,044%. Im Original sind eine entsprechende Tabelle und eine Interpolationsformel angegeben. E. BAERTICH.

Bei der üblichen Bestimmung der Alkoholgrade in Wein fordert J. ROCQUES[3], entgegen der Vorschrift der amtlichen französischen Methode, die Weine vor der Destillation in jedem Falle zu neutralisieren, nicht nur bei Stich oder starker Schwefelung, da sonst die Ablesungen am Alkoholometer wegen Mitdestillierens von Essigsäure bzw. schwefliger Säure falsch werden. Vorteilhaft ist es, 250 ml abzutreiben, damit man große Alkoholometer verwenden kann, die gegen Abweichungen durch Capillarerscheinungen weniger empfindlich sind. Die vorherige Säurebestimmung im Wein und die Neutralisierung vor der Destillation können erspart und die Zeit für die Alkoholbestimmung kann verkürzt werden, wenn man einen vom Verfasser entwickelten Kugelaufsatz benutzt, welcher die Dämpfe durchsprudeln läßt und nach Aufsetzen auf den Destillationskolben mit einem (metallenen) Kühler von hoher Kühlwirkung verbunden wird. In den Kolben füllt man den Wein ohne vorherige Neutralisierung und gibt in die Kugel einige ml Natronlauge (400 g/l), worauf stark erhitzt werden kann. Destillationsdauer 25 min. Nach Kontrollversuchen hält die Neutralisierungskugel keinen Alkohol zurück. Vor jeder Destillation braucht man nur die wenigen ml Lauge zu ergänzen: Entleeren und Reinigen der Kugel sind nicht nötig. A. GROHMANN.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Rotwein und gefärbten Fruchtsäften wird von H. TANNER und H. RENTSCHLER[4] die elektrometrische Titration nach der *Dead-stop-Methode* von C. W. FOULK und A. T. BAWDEN[5] mit einer angelegten Spannung von 10—30 Millivolt vorgeschlagen. — *Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure* säuert man 50 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit im Titrationsgefäß mit 5 ml H_2SO_4 (1:4) an und titriert nach Einschalten des Magnetrührers mit 0,02 n Jodlösung, bis das Galvanometer einen bleibenden starken Ausschlag anzeigt, der dem Endpunkt der Titration entspricht. — *Die gesamte schweflige Säure* wird in der gleichen Weise titriert, nachdem wie üblich durch Zusatz von NaOH verseift und mit H_2SO_4 angesäuert wurde. J. KOCH.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **16**, Nr. 66, 1 (1949). Dirección de Patologia Animal, Minist. de Agricultura de la Nacion.

[2] Canad. J. Res. **6**, 532 (1932); vgl. diese Z. **95**, 96 (1933).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **43**, 344 (1950).

[4] Mitt. Lebensmittelunters. [Bern] **42**, 514 (1951). Eidg. Versuchsanst., Wädenswil.

[5] J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932).

Der colorimetrische Nachweis von Holunderbeerfarbstoff in Wein, den F. Wobisch und J. Schneyder[1] beschreiben, beruht darauf, daß der Farbstoff der Holunderbeere (Chrysanthemin) in alkalischer Lösung mit Borsäure eine Farbbase bildet, wobei die Farbe „blau" nach „rot" umschlägt, während der Rotweinfarbstoff (Önin) unverändert bleibt.

Ausführung: Je 1 ml des zu untersuchenden Weines wird mit 10 ml Glycin-Pufferlösung (p_H 9,23) [6,184 g Glykokoll + 4,82 g Natriumchlorid + 17,6 ml n NaOH im Liter] und mit 10 ml Borat-Pufferlösung (p_H 9,23) [12,404 g Borsäure + 100 ml n NaOH im Liter] versetzt. Nach 15 min wird die Färbung der Lösungen im lichtelektrischen Colorimeter (Rotfilter) gemessen. Das Extinktionsverhältnis Glycin-Pufferlösung: Borat-Pufferlösung beträgt unter den Versuchsbedingungen bei Rotwein etwa 1,05, bei mit Holunderbeersaft gefärbten Weinen etwa 1,9. Ein Extinktionsverhältnis $> 1{,}15$ läßt mit Sicherheit auf einen Zusatz von Holunderbeerfarbstoff schließen. J. Koch.

Die Herstellungsmethode reiner Essigsäure, die M. Staub und H. Bosshardt[2] empfohlen haben, ist nach H. Rauch[3] gefährlich. Bei der Destillation über Chromsäure können explosive Stoffe entstehen. CIBA Basel und FLUKA St. Gallen liefern chemisch reine Essigsäure, die nach diesem Verfahren hergestellt wird.
J. Koch.

Die Uronsäurebestimmung durch CO_2-Abspaltung beim Kochen mit Mineralsäure wird mit größerem Gehalt der untersuchten Substanz an CO_2-liefernden Beimengungen und mit fortschreitender Kochdauer in zunehmendem Maße fehlerhaft. Am Anfang der üblichen 6stündigen Reaktionszeit überwiegt jedoch die CO_2-Entwicklung aus den Uronsäuren die aus Verunreinigungen derart, daß der Fehler gering ist. Diese Tatsache nutzen G. Huber und H. Deuel[4] zur *Bestimmung von Gesamtpektin* aus, indem sie nur die CO_2-Entwicklung in der ersten Stunde messen und die gesamte zu erwartende CO_2-Menge aus der Gleichung der hier vorliegenden monomolekularen Reaktion errechnen. Man erhitzt dazu die Substanz wie üblich in konstant siedender etwa 20%iger Salzsäure in einem Bad von 130° C. In den ersten 15 min, während die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit allmählich auf den Siedepunkt von 110° C steigt, fängt man das dabei entwickelte CO_2 gesondert auf (Menge in Milliäqu. $= z$). Was sich danach in weiteren 60 min bildet (Menge in Milliäqu. $= x_1$), dient zur Berechnung der nach den ersten 15 min insgesamt zu erwartenden CO_2-Menge a (in Milliäqu.) bzw. der Ausgangsmenge der Uronsäure a nach der Gleichung $a = x_1 \cdot \left(1 - \frac{1}{e^k \cdot t_1}\right)^{-1}$, wobei $t_1 = 3600$ sec ist. Für konstante Reaktionsbedingungen ist mit der Geschwindigkeitskonstanten k, deren Wert von der jeweiligen Uronsäure abhängt, auch der Ausdruck in der Klammer konstant $= f$, so daß die in der Einwaage enthaltene aus Uronsäure abspaltbare CO_2-Gesamtmenge in Milliäqu. sich zusammensetzt aus $z + x_1 \cdot f$. Für die Temperatur 110° C, die HCl-Konzentration 20,24%, Reaktionszeit 1 Std haben die Faktoren die Werte:

Art der Uronsäure	k (110° C)	$f = \left(1 - \frac{1}{e^k \cdot t_1}\right)^{-1}$
Pektinsäure	$2{,}165 \cdot 10^{-4}$	1,846
Alginsäure	$1{,}564 \cdot 10^{-4}$	2,334.

[1] Mh. Chem. (Wien) **83**, 478 (1952). Landwirtschaftl.-chem. Bundes-Versuchsanst. Wien.
[2] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 458 (1951); vgl. diese Z. **137**, 49 (1952).
[3] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 551 (1951).
[4] Mitt. Lebensmittelunters. **42**, 526 (1951). Tech. Hochschule, Zürich.

Bei der neuen Ausführungsweise der Uronsäurebestimmung vermindert sich rechnungsmäßig der Analysenfehler um rund zwei Drittel gegenüber der bisherigen 6stündigen Kochung, was durch Kontrollversuche an reinen Uronsäuren mit Zusatz von Fremdsubstanzen bestätigt wurde. F. Neumann.

Zur Gehaltsbestimmung der Pektinsubstanzen aus Citrusfrüchten geben R. M. McCready, A. D. Shepherd, H. A. Swenson, Roberta F. Erlandsen und W. D. Maclay[1] eine Schnellmethode an, bei welcher einerseits die optische Drehung der ursprünglichen zu untersuchenden Lösung (bei pH 4,5—7,0), andererseits die Drehung nach quantitativer Ausfällung der Pektinstoffe mit Kupfersalzlösung gemessen wird. Der Pektingehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Ablesungen. — *Gepuffertes Kupferreagens.* Man löst 27,2 g krist. Natriumacetat (3 H_2O), 12 ml Eisessig und 9,4 g krist. Kupfersulfat (5 H_2O) in Wasser und verdünnt auf 1000 ml. *Arbeitsweise.* Man macht von der zu untersuchenden Lösung 6 oder mehr Ablesungen am Polarisationsapparat (Saccharimeter) und berechnet die spezifische Drehung in Kreisgraden (Bates-Jackson). Zu weiteren 25 ml der Lösung fügt man 25 ml der gepufferten Kupferlösung, rührt kräftig um, filtriert den Pektinniederschlag ab und liest die Drehung des klaren Filtrates in einem Rohr von der doppelten Länge des zuerst benutzten ab. Die Differenz der spezifischen Drehungen ist direkt proportional der Konzentration der Pektinstoffe. Für die Pektinate von Orangen, Citronen oder Grapefruit (mit 83,3% Anhydrouronsäuregehalt) kann der Rechnung eine mittlere spezifische Drehung von −230° zugrunde gelegt werden. Man findet die Pektinatkonzentration C in g/100 g Lösung, wenn man die Drehung am Saccharimeter abgelesen hat, zu $C = \frac{\text{Drehung} \times 0\,346 \times 100}{\text{Spez. Drehung} \times L}$. L ist die Rohrlänge in dm.

Lösungen von Pektinstoffen lassen sich meist durch Zentrifugieren oder Filtrieren mit Filtrierhilfe klären. Manchmal ist es nötig, vor der Klärung eine Alkoholfällung zur Entfernung von Pigmenten vorzunehmen. Der Niederschlag kann dann aufgelöst und wie beschrieben untersucht werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 1% bei Lösungen gereinigter Pektinstoffe; sie ist auch bei Gegenwart optisch aktiver Verunreinigungen zuverlässig. Kupfersulfat entfernt das Pektinat selektiv und quantitativ; es wird in allen Fällen mit einem Fehler von ± 3% wiedergefunden, ausgenommen bei Stärke-Pektinatlösungen. Diese sind vor der Analyse mit Amylase zu behandeln. Beim Lösen fester zuckerhaltiger Untersuchungsproben in Wasser sollte die Mutarotation vor Beobachtung der anfänglichen Rotation berücksichtigt werden. Hohe Säuregrade sind zu vermeiden, weil Hydrolyse der Sucrose oder anderer Glycoside eine Änderung der optischen Eigenschaften der Lösung verursachen kann. Pflanzenproteine, wie sie normalerweise in Citrus-Pektinat- oder Pektatextrakten vorkommen, stören nicht. In anderen Extrakten wird es manchmal nötig sein, das Eiweiß vor der Untersuchung zu entfernen.

Soll die Methode auf andere als Citrusarten angewandt werden, dann isoliert man eine Probe Pektin der zu untersuchenden Fruchtart, reinigt sie und bestimmt ihre spezifische Drehung. Dieser Wert kann dann zum Verfahren unter den vorgeschlagenen Bedingungen verwendet werden. Die Drehung von Pektinstoffen ist konstant bei Konzentrationsgraden von mindestens 0,1 %. Behandlung von Pektinat mit verdünntem Alkali hat Bildung von Pektat zur Folge, begleitet von einer Zunahme der Drehung. A. Grohmann.

Den Nachweis von Gummen in stärkehaltigen Salattunken hat M. J. Gnagy[2] studiert. Er geht dabei so vor, daß er nach Entfetten von 50 g der Probe mit Petrol-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 975 (1951). West. Reg. Res. Lab., Albany Calif.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 358 (1952). Fed. Secur. Agency Los Angeles, Calif.

äther mit $MgCO_3$ (2—2,5 g) alkalisch macht und dann mit 100 ml Calciumchloridlösung (D 1,2) 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei gehen Stärke und Gummen in Lösung. Nach Abtrennen vom Unlöslichen wird Jodlösung im Überschuß zugegeben und die Stärke als Jodstärke quantitativ ausgefällt. Aus dem braun gefärbten Filtrat fallen nach Zugabe von 95%igem Alkohol die Gummen. Der Niederschlag wird noch einmal umgefällt und schließlich in wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz von basischer Bleiacetatlösung tritt ein flockiger oder gelatinöser Niederschlag auf. Die Prüfung auf reduzierende Zucker nach Hydrolyse des Niederschlags dient zur Erhärtung des Befundes. L. Acker.

Zur Fettbestimmung in der Milch schlagen A. Mallol-Garcia und L. Costillo-Rodriguez[1] eine Abänderung der Methode von Gerber vor: In ein Butyrometer nach Gerber werden nacheinander 11 ml Milch, 10 ml einer Salzlösung bestimmter Zusammensetzung (siehe unten) und 0,25 ml Amylalkohol gegeben. Man stellt für die Dauer von 5 min in ein Wasserbad von 60—65° C, verschließt dann das Butyrometer und bringt es in eine vertikale Lage. Nach weiteren 10 min wird das abgeschiedene Fett in der bekannten Weise abgelesen. Die Angaben der Mengen an Amylalkohol sowie die Zeiten, in denen das Butyrometer im Wasserbad bleibt, werden experimentell ermittelt. Die Ergebnisse stimmen mit der Methode nach Gerber überein. — Die Salzlösung enthält in 100 ml 5 g Natriumchlorid, 5 g Seignettesalz, 5 g Borax und 10 g Kaliumhydroxyd. E. Baertich.

Einheitliche Richtlinien zur Untersuchung der Milch werden durch die „Commission du Lait" des „Centre national de Coordination des Études et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation"[2] vorgelegt. In zwei getrennten Kapiteln werden die physikalische und chemische Analyse der Milch sowie die bakteriologische Kontrolle behandelt. Im einzelnen wird berichtet über die Entnahme und Vorbereitung der Proben, die Bestimmung der Dichte, des Gefrierpunktes, der Gesamtsäure, des Trockenextraktes, der Asche und ihres Kaliumdichromatgehaltes, des Fettes, des Gesamtstickstoffs, der Chloride, der Lactose. Die Wässerung der Milch wird entweder aus der Änderung des Gefrierpunktes abgelesen oder aus der vereinfachten Molekularkonstanten errechnet. Die bakteriologische Kontrolle umfaßt neben der Keimzählung, Ermittlung pathogener Keime und Kontrolle der Erhitzungstemperatur der Milch, auch die Untersuchung der Frischmilch.
J. Koch.

Um eine Wässerung von geronnener Milch mit Sicherheit nachzuweisen, empfiehlt E. Müller[3] die Berechnung der vereinfachten Molekularkonzentrationskonstanten (C.M.S.) gemäß den Ausführungen des Schweiz. Lebensmittelbuches, wobei die *Chlorbestimmung* nach Methode „b" des Schweiz. Lebensmittelbuches (Titration des Aluminiumsulfatserums) mit der eingewogenen und nicht abgemessenen Milch auszuführen ist. Zur *Milchzuckerbestimmung* dient Methode „c" des Schweiz. Lebensmittelbuches. Da bei der Gerinnung aber aus Milchzucker neben Milchsäure noch andere Substanzen gebildet werden, muß der ermittelte Lactosegehalt mit dem empirisch (18 Versuchsangaben) bestimmten Faktor 0,034 multipliziert werden. Der Fehler wird mit 0,1—0,2% angegeben.

Die Genauigkeit genügt nach Angaben des Verf., um eine nicht allzu geringe Wässerung zu erkennen. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch Zahlenwerte belegt, die für eine Milch von 10 und 20% Wasserzusatz gefunden wurden.
J. Koch.

[1] Laboratorio (Granada) **6**, Nr. 70, 309 (1951). Fac. de Farm. de Granada.
[2] Ann. Nutrit. et l'Aliment. **5**, 537 (1951).
[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. **42**, 532 (1951). Kant. Lab., Schaffhausen.

Über Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Neutralisationsmitteln und/oder Milchsäure in Frisch- und Trockenmilch stellten C. J. Kruisheer, J. van der Burg, B. M. Krol, P. Tiersma und J. T. N. Venekamp[1] Untersuchungen an. Bei Herstellung von Trockenmilch werden manchmal der Frischmilch kleine Mengen Neutralisationsmittel (z. B. Natriumbicarbonat) zugesetzt: 1. zur Neutralisierung der Milch im Stadium beginnender Säuerung, 2. selbst bei Verwendung völlig frischer Milch für Walzentrockenmilch, um die Milch vor dem zu festen Anhängen an den Walzen zu bewahren und die Qualität der Trockenmilch zu verbessern. Die in der Literatur beschriebenen acidimetrischen Methoden zur Bestimmung der Neutralisationsmittel befriedigen aus verschiedenen Gründen nicht. Die Verfasser schlagen deshalb vor, den Milchsäure-(Lactat-)Gehalt als Maß für die Beurteilung der Qualität der Milch zu verwenden. Frischmilch enthält keine oder nur sehr geringe Mengen von Milchsäure oder Lactat. Werden also in Frischmilch oder Trockenmilch nur sehr kleine Mengen Milchsäure bzw. Lactat gefunden, dann wird die zur Trockenmilchherstellung verwendete Frischmilch nicht im Säuerungszustand gewesen sein, und Neutralisationsmittel wurden, falls solche anwesend sind, nicht zur Verdeckung der Milchsäuerung zugesetzt. In diesem Falle ist es nicht nötig, ängstlich auf den Zusatz geringer Mengen von Neutralisationsmitteln zu sehen; es genügt, den Zusatz in passenden Grenzen zu halten. Durch Vergleich des Milchsäure-(Lactat-)Gehaltes mit dem p_H-Wert der Milch läßt sich eine Methode zur Entdeckung von Neutralisationsmitteln finden.

Zur Milchsäure-(Lactat-)Bestimmung empfehlen die Verfasser eine Modifikation des von B. Heinemann[2] beschriebenen Veratrolverfahrens und außerdem ein von einem der Mitarbeiter (J. N. T. Venekamp) ausgearbeitetes colorimetrisches Schnellverfahren. Die Veratrolmethode ist für wissenschaftliche Zwecke brauchbar; für Reihenuntersuchungen soll die Methode von Venekamp dienen. Das *Veratrolverfahren* wird nach P. Tiersma und J. T. N. Venekamp[3] folgendermaßen ausgeführt: Man versetzt 5 ml Milch (stark saure Milch im Verhältnis 1:10 oder 1:20 mit Frischmilch verdünnt) und 30 ml Wasser in ausgedämpften 50 ml-Kölbchen mit 7 ml einer gesättigten (nicht übersättigten) Lösung von Kupfersulfat in 0,016 n KOH-Lösung und stellt die Kölbchen zur völligen Proteincoagulierung in ein Wasserbad von 48° C. Betrug die Temperatur in den Kölbchen während 45 min 45° C, dann lösen sich die an den Wandungen hängenden Eiweißteilchen durch Schütteln ab. Der quarkartige Niederschlag steigt an die Oberfläche und schrumpft stark ein. Erfolgt nach 15 min keine neue Ausscheidung von Eiweiß mehr, dann kann man annehmen, daß das Eiweiß völlig coaguliert ist. Man fügt nun 6 ml Kalkmilch (300 g CaO in 1400 ml Wasser) vorsichtig zum Kölbcheninhalt und füllt die Kölbchen mit Wasser zur 50 ml-Marke auf. Ist die Temperatur wieder auf 48° C gestiegen, dann werden die Kölbchen zugestopft und kräftig geschüttelt. Die Farbe soll hell-purpurn sein. Eine zu blasse Farbe zeigt an, daß verhältnismäßig zu wenig Kalkmilch zugesetzt wurde, eine zu dunkle Farbe deutet auf zu wenig Kupfersulfat; man korrigiert notfalls durch Zusatz der fehlenden Reagensmengen. Während der folgenden 10 min wird der Kölbcheninhalt auf 48 C gehalten, wobei der Milchzucker gefällt wird. Danach wird das Gemisch langsam auf 24° C abgekühlt und durch ein kleines Faltenfilter filtriert. Die ersten ml des schwach bläulichen Filtrats werden weggegossen, der Rest wird in reinen Kölbchen gesammelt. Dieses klare Filtrat ist nicht beständig und muß sofort weiter untersucht werden. — Man pipettiert 1 ml des Filtrates in ausgedämpfte Prüfröhrchen, die sich in einem Eisbad befinden, setzt genau 5 ml eisgekühlte Schwefelsäure (D 1,84) vorsichtig zu,

[1] Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **4**, 22 (1950). Rijkszuivelstation, Leyden.
[2] J. Dairy Sci. **23**, 969 (1940).
[3] Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **4**, 158 (1950).

mischt, nachdem die größte Wärmeentwicklung nachgelassen hat, und stellt wieder in das Eisbad zurück. Zwecks Oxydation zu Acetaldehyd bringt man die Röhrchen bedeckt in ein *heftig kochendes* Wasserbad, beläßt jedes Röhrchen genau 300 sec darin und bringt dann für 10 min in das Eisbad zurück. Hierauf fügt man 0,25 ml einer 0,1%igen Lösung von Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) in Wasser zu und mischt *sofort* durch Schütteln. Nach einstündigem Stehen im Eisbad läßt man die Farbe sich genau eine weitere halbe Stunde bei Zimmertemperatur weiterentwickeln. Man mißt dann sofort die Intensität der roten Farbe und entnimmt den Milchsäuregehalt einer Eichkurve, die durch Zusatz bekannter steigender Mengen Milchsäure zu frischer Milch, frei von Lactat, gewonnen wird. Es empfiehlt sich, wenigstens einige Standardproben für jede Analysenreihe anzustellen.

Es ist auch möglich, die Farbintensität durch Vergleich mit künstlichen Farbstandarden zu messen. Als solche eignen sich mit Borat gepufferte Lösungen von Phenolrot. Ihre Farbintensität nimmt beim Stehen etwas ab. Bei der Untersuchung von Milch aus Milchpulver muß man berücksichtigen, daß es praktisch kein Milchpulver ohne Milchsäure gibt. Die Veratrolreaktion ist spezifisch, sie ist aber gegen Verunreinigungen sehr empfindlich. Deshalb müssen die Glasgeräte ausgedämpft und verschlossen (gegen Staub geschützt) aufbewahrt werden. Zur Analyse müssen die Geräte trocken sein, da auch Wasser durch Unterdrückung der Farbentwicklung stört. Wasser kann mit Alkohol entfernt werden; dieser stört nur, wenn die Gläser trocken erhitzt werden. Die 1 ml-Pipette muß mit der zu untersuchenden Lösung mehrere Male vorgespült werden. Die Reagenzien und das Filtrierpapier können verunreinigende Stoffe enthalten; zu ihrer Kontrolle dient ein blinder Versuch. Bei sorgfältiger Ausführung gibt die beschriebene Methode zuverlässige Werte. Sie eignet sich für Schiedsanalysen.

Colorimetrische Bestimmung nach VENEKAMP[1]. Das für Reihenuntersuchungen bestimmte Schnellverfahren beruht auf Messung der mit Eisen(III)-chlorid in säurefreier Lösung entstehenden Gelbfärbung. Die Reaktion ist nicht spezifisch, da außer Oxysauren alle mehrwertigen Alkohole, Kohlenhydrate usw. die Farbreaktion geben. Im vorliegenden Falle kommen Störungen durch Lactose oder auch Citronensäure in Betracht. Die Störungen sind jedoch nach den durchgeführten Untersuchungen gering. Die Methode ist in erster Linie zur Kontrolle von pasteurisierter Milch und von Vollmilchpulver bestimmt. Man gibt zu 25 ml Milch langsam und unter dauerndem Schütteln 20 ml dialysiertes Eisenoxydsol (Ferrum oxydatum dialysatum liquidum, 5% Fe_2O_3) und filtriert den Eiweißniederschlag nach 20 min ab. Nicht ganz klares Filtrat wird auf das Filter zurückgegossen; 5 ml des klaren Filtrates verdünnt man mit 25 ml Wasser und versetzt mit 1 ml 0,5%iger wäßriger Eisen(III)-chloridlösung, die man durch Verdünnen konz. Lösung frisch hergestellt hat. Die entstandene gelbe Farbe der Probelösung wird im PULFRICH-Photometer in 30 mm-Küvetten mit Violett-Filter S 43 gemessen; die Milchsäuremenge wird einer Eichkurve entnommen, die man durch Untersuchung von mit bekannten Milchsäuremengen versetzter Frischmilch gewonnen hat. An Stelle der photometrischen Messung kann auch der einfache Farbenvergleich in Colorimetrierröhren mit Standardlösungen durchgeführt werden. Eine hierzu geeignete künstliche Farbskala gewinnt man durch Verdünnen einer 5%igen Kaliumdichromatlösung mit 0,1 n Schwefelsäure.

Die Beziehungen zwischen Milchsäuregehalt und p_H*-Wert* wurden für pasteurisierte Vollmilch und für Vollmilchpulver ohne und mit Zusatz bekannter Milchsäuremengen festgestellt. Die Beziehungen sind in einer Tabelle und in Diagrammen wiedergegeben. Durch p_H-Messung in einer zu untersuchenden Probe kann man mit

[1] J. T. N. VENEKAMP und C. J. KRUISHEER, Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. 4, 165 (1950).

Hilfe dieser Beziehungen die Menge von etwa zugesetztem Neutralisierungsmittel feststellen. Man entnimmt aus der Tabelle oder aus dem Diagramm den Betrag der Milchsäure, der dem gefundenen p_H-Wert in Abwesenheit eines Neutralisierungsmittels entsprechen sollte. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem wirklich vorhandenen Milchsäuregehalt gibt die Menge der durch das zugesetzte Alkali neutralisierten Säure. A. Grohmann.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Gerinnungszeit von mit Lab versetzter Milch wird von N. J. Berridge[1] beschrieben. Die Testlösung „Milch" wird durch Lösen von 12 g Milchpulver (durch Zerstäubungstrocknung gewonnene Magermilch) in 100 ml 0,01 m Calciumchloridlösung hergestellt. – Je 10 ml „Milch" pipettiert man in Reagensgläser und bildet mehrere Gruppen zu 3 Stück, die in Abständen von 15 min in ein durchsichtiges Wasserbad von 30° C gestellt werden, so daß nach genau 30 min langem Stehen, in Abständen von 15 min, jeweils 3 Reagensgläser für den eigentlichen Versuch zur Verfügung sind. Die Gerinnungszeit wird wie folgt bestimmt: Nach 30 min langem Temperieren der jeweils 10 ml Milch gibt man 1 ml der zu prüfenden Lablösung zu, deren Konzentration so gewählt werden muß, daß die Gerinnungszeit etwa 5 min beträgt. Man achtet darauf, daß die Labverdünnung an der Wandung des Reagensglases entlang läuft und eine Schicht über der Milch bildet. Die Reagensgläser werden nun im Abstand von 60 sec je 3mal hintereinander durch Kippen gemischt (Stoppuhr!). 1 min vor der zu erwartenden Gerinnung rührt man jedes Reagensglas einmal mit einem Glasstab um, den man dann aus der Testlösung entfernt, so daß die Milch von ihm abtropft und damit der Zeitpunkt des Gerinnens genau bestimmt werden kann. Es gelingt auf diese Weise, 3 Bestimmungen in kurzem Abstand hintereinander durchzuführen.

Die Aktivität des Labs kann willkürlich in Einheiten ausgedrückt werden, wenn die benutzte Verdünnung durch die Gerinnungszeit dividiert wird. Der Fehler der Bestimmung wird mit 2% angegeben. J. Koch.

Die Nachweismethoden von Monobromessigsäure in Milch, die G. Lagrange, J. Thomas, C. Simon und M. Petit[2] beschreiben, stützen sich einerseits auf den Nachweis von organisch-gebundenem Brom und andererseits auf die gärhemmende Wirkung. – *Nachweis der Gärhemmung:* 50 ml Milch werden zur Eiweißentfernung mit 0,75 ml Quecksilberchloridlösung (125 g $HgCl_2$ gelöst in 100 ml konzentrierter HCl) versetzt, kräftig geschüttelt und nach $^1/_4$ Std filtriert. Das Filtrat ist auf p_H 1,5—2 einzustellen und mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber zu befreien. Das H_2S-freie Filtrat extrahiert man 3mal mit je 25 ml Äther. Die gesammelten Ätherauszüge werden mit 3 Tropfen einer 20%igen NaOH-Lösung geschüttelt (die Lösung muß alkalisch reagieren) und der Äther aus der Äther-Wasser-Mischung abgedampft. Den wäßrigen Rückstand bringt man mit Salzsäure unter Verwendung von Universalindicator auf p_H 7, filtriert in einen kleinen Stöpselzylinder, versetzt das Filtrat (5 ml) mit 5 ml einer 2%igen Aufschlämmung von gereinigter Bäckerhefe und hält 1 Std bei einer Temperatur von 35° C (Blindversuch anstellen!). Nun gibt man in beide Zylinder 10 Tropfen Universalindicator und stellt, falls erforderlich, mit 0,1 n Lauge erneut auf p_H 7 ein. Nach Zugabe von je 5 ml 0,2%iger Glucoselösung hält man beide Proben erneut bei 35° C. Gärende Röhrchen verfärben sich gelb. Enthält die Milch Monobromessigsäure, so tritt eine deutliche Gärhemmung ein, die bei Anwesenheit von 250 μg in 50 ml Milch etwa 1—2 Std, bei 500 μg bereits 12 Std beträgt. *Nachweis von organisch-gebundenem Brom:* 50 ml

[1] Analyst. (Lond.) **77**, 57 (1952). National. Inst. for Res. in Dairying, Shinfield.
[2] J. Pharmac. Belg. **7**, 217 (1952). Univ. Brüssel.

Milch werden wie vorher beschrieben enteiweißt. Die Ätherauszüge dampft man bei Gegenwart von MgO (1 g) ein und glüht den Abdampfungsrückstand 30 min bei 400—500° C. Der weitere Nachweis des Broms erfolgt nach G. Denigès und L. Chelle[1]. Dazu löst man den Glührückstand in 10 ml Wasser und gibt zu 10 ml Filtrat 8 Tropfen Salzsäure (D 1,19), 8 Tropfen 10%ige Kaliumchromatlösung und unter Wasserkühlung 2 ml H_2SO_4 (1,84). Das freigewordene Brom wird dadurch erkannt, daß es mit 2 ml Fuchsin-Schwefelsäure (10 ml 0,1%iger frisch bereiteter Fuchsinlösung werden 100 ml verdünnter Schwefelsäure [1:20] zugefügt), eine rotviolette Färbung gibt, die mit 2 ml Chloroform ausgeschüttelt werden kann. J. Koch.

Bestimmungsmethoden von Kreatinin in Suppenwürzen wurden in einer Gemeinschaftsarbeit in 4 Laboratorien verglichen, worüber M. Mottier und O. Högl[2] berichten. Die untersuchten Methoden sind die von O. Folin[3], L. Geret[4], Th. Sudendorf und O. Lahrmann[5], Th. von Fellenberg[6] sowie H. Hadorn[7]. Auf Grund der Ergebnisse wird vorgeschlagen, die Methode von Sudendorf und Lahrmann fallen zu lassen, da vorhandenes Kreatinin nicht vollständig erfaßt und andererseits Kreatinin vorgetäuscht wird. Von 3 Laboratorien wird die modifizierte Methode nach Folin und Geret als die beste empfohlen. — *Ausführung:* Die mit Natriumwolframat nach A. Verdino[8] gereinigte oder nicht gereinigte Analysenlösung (11 ml) wird in einem Kolben mit kurzem Hals und flachem Boden mit 1 ml von 10 n Salzsäure im Wasserbad innerhalb 30 min auf 5 ml eingeengt. Man setzt dann zur Kühlung ein 50 cm langes Glasrohr auf und erhitzt weitere 1½ Std. Nach dem Abkühlen auf 17—19° C wird die Reaktion nach M. Jaffe[9] ausgeführt. Man kann sowohl den Gehalt an präformiertem Kreatinin als auch an Gesamt-Kreatinin bestimmen. Wenn man vom Gesamt-Kreatiningehalt das präformierte Kreatinin abzieht und den erhaltenen Wert mit 1,16 multipliziert, erhält man den Kreatiningehalt der Analysensubstanz. — In Anwesenheit von Stoffen, die Kreatinin vortäuschen, wird einhellig die Methode von H. Hadorn als die beste empfohlen. J. Koch.

Die Kreatininbestimmung in Fleischextrakten und -brühwürfeln war auch Gegenstand einer vergleichenden Untersuchung von M. Moretti[10] nach verschiedenen Methoden[11]. Es zeigte sich hierbei, daß die Abtrennung der ebenfalls mit Pikrinsäure reagierenden Substanzen bei den Verfahren nach Verdino, Sudendorf und Lahrmann sowie Remy zu keinen Kreatininverlusten führt. Für Fleischprodukte ist die Analyse nach Verdino vorzuziehen, während für Extrakte gleicherweise diese und das Verfahren nach Remy geeignet sind. H. Freytag.

[1] C. R. Acad. Sci. **155**, 1010 (1912).
[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. [Bern]. **42**, 491 (1951).
[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **41**, 223 (1904); vgl. diese Z. **44**, 459 (1905).
[4] Z. Unters. Nahr. u. Genußmittel **24**, 570 (1912); vgl. diese Z. **56**, 63 (1917).
[5] Z. Unters. Nahr. u. Genußmittel **29**, 1 (1915); vgl. diese Z. **56**, 64 (1917).
[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. [Bern]. **30**, 220 (1939).
[7] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. [Bern]. **37**, 342 (1946).
[8] Z. Unters. Lebensmittel **71**, 225 (1936).
[9] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **10**, 399 (1886); **48**, 434 (1906); vgl. diese Z. **26**, 121 (1887).
[10] Ind. ital. Conserve **26**, 131 (1951). Staz. Sper. Ind. Cons.
[11] Folin O., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **41**, 223 (1904); vgl. diese Z. **44**, 459 (1905). — T. Sudendorf und O. Lahrmann, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **29**, 1 (1915); vgl. diese Z. **56**, 64 (1917). — E. Remy, Z. Unters. Lebensmittel **74**, 383 (1937); vgl. diese Z. **116**, 72 (1939). — A. Verdino, Z. Unters. Lebensmittel **71**, 225 (1936).

Zur Schnellbestimmung von Eiweißstoffen in Wurstwaren gibt L. N. Pizzorno[1] folgende Arbeitsvorschrift: Man versetzt 0,500 bis 0,600 g der homogenen Probe mit 30—40 ml 1:1 verdünnter Schwefelsäure, beläßt 30 min im siedenden Wasserbad und filtriert dann die Flüssigkeit, die intensiv violette Farbe angenommen hat, nach dem Abkühlen von dem ungelöst gebliebenen Rückstand ab. Aus dem Filtrat wird das Fett durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther oder einer Mischung von Äther und Petroläther entfernt. Die ätherische Lösung wird mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen, die Waschwässer, die wesentliche Mengen stickstoffhaltiger Substanz enthalten können, werden mit der Hauptlösung vereinigt und in einem 200 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur Stickstoffbestimmung in aliquoten Teilen der Lösung nach der Kjeldahl-Methode verascht der Verfasser mit 8 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 8 ml einer 30%igen Kaliumoxalatlösung. E. Baertich.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung von Natriumoxyd in metallischem Natrium bringen L. P. Pepkowitz und W. C. Judd[2] die Probe mit Quecksilber in inerter Atmosphäre zusammen, wodurch Natrium amalgamiert wird, während Natriumoxyd unangegriffen auf dem Amalgam schwimmt. Die Verfasser beschreiben eine besondere Art der Probenahme, indem das zu untersuchende Natrium geschmolzen in einer Röhre aus Borosilicatglas zu einem Zylinder von 6 mm ⌀ erstarren gelassen wird. Er wird dann in 7—8 cm lange Stücke zerschnitten, die man nach Entfernung der äußerlich oxydierten Endstücke in einem besonderen Apparat mit 20 ml-Portionen Quecksilber in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre 8—10mal extrahiert bis alle Natriumspuren entfernt sind. Man überzeugt sich davon, indem man das aus dem Extraktionsgefäß zuletzt abgelassene Quecksilber in ein wenig, mit Phenolphthalein versetztes Wasser bringt. Das Wasser muß farblos bleiben. Das im Extraktionsgefäß zurückgebliebene Natriumoxyd löst man dann mit Wasser und titriert mit 0,005 n Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator. Um die Menge der zur Analyse gelangten Natriumprobe festzustellen (die man ja nicht einwägen konnte), behandelt man die vereinigten Quecksilberauszüge mit überschüssiger Salzsäure unter kräftigem Rühren und titriert mit Natronlauge und Phenolphthalein zurück. Aus den beiden Titrationen kann der Prozentgehalt der Natriumprobe an Oxyd berechnet werden. Statt auf maßanalytischem Wege kann die Natriumbestimmung auch flammenphotometrisch mit 0,1 mg/ml Lithium als innerem Standard durchgeführt werden. H. Zellner.

D. D. Williams und R. R. Miller[3] veränderten den *Apparat* von Pepkowitz und Judd[4] in die in Abb. 1 schematisch dargestellte Ganzglasapparatur, die vor Ausführung der Analyse unter Erhitzen evakuiert wird, um adsorbierte Gase zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit Stickstoff durchströmt. Nach dem Wiederevakuieren wird der untere Glashahn geschlossen und die die Probe enthaltende Ampulle zerbrochen, indem man den Magnethammer aus mehreren Zentimetern Höhe herabfallen läßt. (Der Hammer wird ebenfalls als

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, Nr. 74, 288 (1950). Cátedra de Bromatologia.
[2] Analyt. Chemistry **22**, 1283 (1950). General Electric Co., Schenectady, N. Y.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1865 (1951). Naval Res. Lab., Washington, D. C.
[4] Analyt. Chemistry **22**, 1283 (1950); vgl. das vorhergehende Referat.

Rührer benutzt und durch Gebrauch von Handmagneten von außen in Bewegung gesetzt.) Aus dem oberen Behälter läßt man ungefähr 20 ml Quecksilber zulaufen, wobei mit dem Magnetrührer heftig gerührt wird. (Durch den Einbau der Glasfilterplatte erhält man ein „Brausesystem", die Seitenwände der Reaktionskammer werden auf diese Weise abgespült.) Nach Abkühlung des Amalgams auf Zimmertemperatur wird der untere Glashahn geöffnet und das Amalgam bis auf 1—2 ml abgezogen. Nun wird nochmals Quecksilber zugesetzt, gerührt und das Abziehen solange wiederholt, bis eine Probe des ausfließenden Quecksilbers die vollständige Trennung von Natriummetall und Natriummonoxyd anzeigt. Die endgültige Lösung und Titration der Probe stimmen mit der von Pepkowitz und Judd angegebenen Methode überein. Die hier beschriebene Methode kann mit gleicher Genauigkeit für metallisches Kalium und Natrium-Kaliumlegierungen angewandt werden, jedoch wird darauf hingewiesen, daß Kalium in der Kälte nur langsam und unter gewissen Schwierigkeiten amalgamiert. 10 Bestimmungen in einer Natriumprobe ergaben im Durchschnitt 0,0026% O mit einer maximalen Abweichung von 0,0006%.

H. Schmidt.

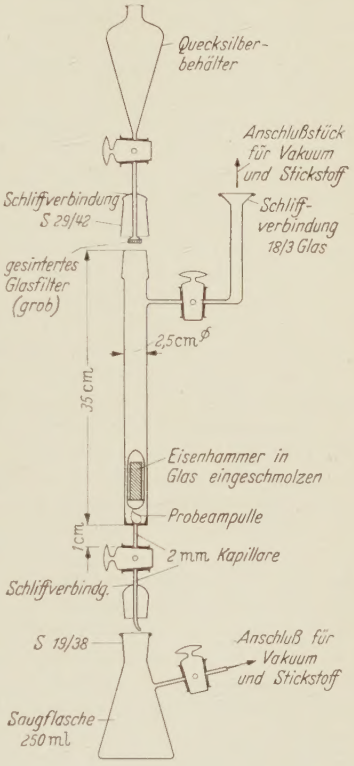


Abb. 1.

Zur Bestimmung der Alkalität von Hypochloritlösungen (Bleichlaugen) schlagt G. Bionda[1] die Umsetzung mit Oxalsäure vor, die mit Hypochlorit nach der Gleichung: $2\,NaClO + 2\,H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2\,CO_2 + + Cl_2 + 2\,H_2O$ reagiert. Nach dieser Gleichung wird 1 Äquiv. der zugesetzten Oxalsäure durch 1 Äquiv. Hypochlorit neutralisiert. Man versetzt 10 ml der Hypochloritlösung mit 20 ml n Oxalsäurelösung, erhitzt 10 min auf dem siedenden Wasserbad, kühlt und titriert den Oxalsäureüberschuß mit n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator zurück. Zieht man von der verbrauchten Oxalsäure die dem Hypochlorit äquivalente Menge ab, so entspricht der Rest dem freien Alkali. V. Ravizza[2] weist gegenüber Bionda auf die bekannte einfachere Methode der Alkalinitätsbestimmung durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd hin, das mit Hypochlorit nach der Gleichung $NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$ reagiert. Man kocht auf und kann dann das Gesamtalkali (Hydroxyd + Carbonat) unmittelbar durch Titration mit n Säure feststellen. Nach Zusatz von Bariumchlorid ergibt der Säureverbrauch Alkalihydroxyd allein.

A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement und Mischungen von Calciumaluminaten und -silicaten nach der Alkohol-Glycerin-Methode machen

[1] Chim. e Ind. **31**, 316 (1949). Univ. Turin.
[2] Chim. e Ind. **31**, 454 (1949).

E. G. Swenson und T. Thorvaldson[1] zum Gegenstand ausgedehnter Versuche. Die genauesten Werte liefert, wie sie fanden, die Ausführungsform nach W. Lerch und R. H. Bogue[2]. Die an sich sehr zeitraubende, mehrere Stunden beanspruchende Destillation am Rückfluß kann durch Zusatz von Beschleunigern erheblich abgekürzt werden; am wirksamsten sind Strontium- und Bariumchlorid; Calciumchlorid eignet sich nur für niedrige Konzentrationen von freiem Kalk bei reinen Silicaten, weniger bei Portlandzement. Auch Lithiumchlorid und ein geringer Wasserzusatz von etwa 0,5% bei sonst möglichst wasserfreiem Glycerin erwies sich als günstig. Dagegen ist Magnesiumchlorid als Beschleuniger zu vermeiden, da es freies Calcium maskiert. Aluminium-Calciumverbindungen (5:3) beeinträchtigen die Genauigkeit sehr, im Gegensatz zu Mischungen von Dicalcium- und Tricalciumsilicaten sowie Tricalciumaluminaten. — Über die Einzelheiten der Destillation vgl. [2] Die Rückflußapparatur befindet sich in einer doppelt mit Asbest ausgeschlagenen Kiste, die 50 cm langen Kühler sind im Winkel von 45° auf sechs mit Asbest geschützte 125 ml-Kolben aufgesetzt und mit Natronkalkröhrchen versehen. Das verwendete reine Ammoniumacetat braucht, wenn es genügend gegen atmosphärische Feuchtigkeit geschützt wird, nicht besonders getrocknet zu werden, da es sonst sauer wird; es wird mit reinem geglühtem Calciumoxyd eingestellt. Zur Verhinderung des Stoßens wirft man von Zeit zu Zeit mit Alkohol-Glycerin ausgekochte trockene Stückchen von unglasierten Tonscherben ein. Man destilliert mit 60 ml eines ruhig siedenden Alkohol-Glycerin-Gemisches (5:1) und kontrolliert alle 20 min, bis innerhalb 1 Std die heiße Lösung keine rosa Färbung von Phenolphthalein mehr aufweist. Man benützt die Mittelfraktion eines durch Vakuumdestillation gereinigten Glycerins.

Die vorstehend beschriebene Methode läßt sich nach neuen Untersuchungen von E. G. Swenson und T. Thorvaldson[3] auch auf die Bestimmung von Strontium- und Bariummonoxyd ausdehnen. Ebenso ist die Bestimmung von Calciumäthylat auf diese Weise aussichtsreich. Es stören jedoch lösliche Magnesiumsalze, wie die Chloride und Acetate, wobei Magnesium gegen Calcium ausgetauscht wird. Die als Beschleuniger angewandten Ca-, Sr- und Ba-Chloride beeinflussen die Bestimmung von Calcium- und Strontiumoxyd, aber kaum die Bestimmung von Bariumoxyd. Außer den titrierbaren Metall-Tricalciumglyceroxyden können sich auch nicht titrierbare Mono- und Diglyceroxyde bilden, deren relative Mengen vom physikalischen Zustand des Oxydes, der Erhitzungsdauer, dem Verhältnis Glycerin/Alkohol und Menge des anwesenden Wassers abzuhängen scheint. H. Zellner.

Über die Methoden zur Bestimmung der Kohlenhydrate stellte D. W. A. Roberts[4] für den speziellen Fall der *Untersuchung von Weizenblättern* ausgedehnte Versuche an, bei welchen viele bekannte Verfahren angewendet und kritisch bewertet wurden. Bei den Bestimmungen der Zuckerarten machen insbesondere die stark reduzierende Ascorbinsäure und ihre Abbauprodukte Schwierigkeiten. Es konnte festgestellt werden, daß freie reduzierende Zucker in den Weizenblättern nicht oder fast nicht vorhanden sind. Von nicht reduzierenden Zuckern enthalten die Weizenblätter wahrscheinlich nur Saccharose, deren Bestimmung unter Berücksichtigung der verschiedenen störenden Stoffe eingehend behandelt wird.

A. Grohmann.

[1] Canad. J. Chem. **29**, 140 (1951); Univ. of Saskatchewan, Saskatoon, Sask.; Nat. Res. Council, Ottawa.

[2] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **2**, 296 (1930); vgl. diese Z. **81**, 476 (1930); **88**, 158 (1932).

[3] Canad. J. Chem. **30**, 257 (1952).

[4] Canad. J. Res., Sect. C, **28**, 754, (1950). Dominion Lab. of Botany a. Plant Pathology, Lethbridge, Alta (Canada).